Emilian Koller

Aide-mémoire
Génie chimique

3e édition

L'USINENOUVELLE

DUNOD

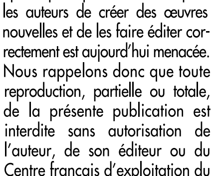
Du même auteur

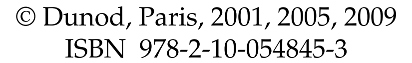
Machines thermiques
Dunod, 2005.

Traitement des pollutions industrielles : eau, air, déchets, sols, boues
Dunod, 2004.

Transport et stockage des fluides dans l'industrie
Dunod, 2002.

Illustration de couverture : © PhotoPainter – Fotolia.com





ISBN 978-2-10-054845-3

TABLE DES MATIÈRES

1 • INTRODUCTION AUX OPÉRATIONS UNITAIRES

1.1 Généralités

Le génie chimique se livre à l'étude, à la construction, à la détermination de l'agencement, aux conditions opératoires et au fonctionnement de l'appareillage, souvent très spécial et très complexe, nécessaires à la gestion des réactions chimiques industrielles tout au long de leur déroulement. Cette démarche relève de l'ingénierie et du bureau d'études. Elle s'appuie sur les connaissances fondamentales ou, à défaut, sur des corrélations établies à partir de l'expérience ; un aspect plus technique concerne le choix des appareils et des matériaux avec lesquels seront réalisées les installations.

Le génie chimique fait appel à des disciplines très diverses telles que : la thermodynamique chimique, qui permet de prévoir la possibilité et les caractéristiques énergétiques des réactions ; la cinétique physique, qui s'intéresse aux transformations de la matière, de la chaleur et de la quantité de mouvement ; la dynamique des systèmes, qui étudie le comportement transitoire et la commande automatique des processus ; l'optimisation, qui tient compte des paramètres d'ordre technique et économique pour réaliser un objectif déterminé.

Le génie chimique n'est pas une simple combinaison de physique, de mathématiques et de chimie appliquée, c'est aujourd'hui une discipline autonome qui a développé ses propres concepts. Il ne doit pas non plus être confondu avec la chimie industrielle, qui s'intéresse plus spécifiquement

aux enchaînements de réactions, aux produits et aux conditions à mettre en œuvre dans le procédé (catalyseurs, pressions, températures).

L'aspect fondamental du génie chimique concerne les méthodes générales et les principes de base permettant de décrire les transformations et d'analyser le fonctionnement des procédés à différents niveaux : processus physico-chimiques élémentaires mis en jeu, unités d'opérations (réacteurs, échangeurs, séparateurs, etc.) et grands systèmes résultant d'une association complexe de plusieurs unités d'opérations pour constituer un atelier ou une usine. Ces méthodes relèvent des sciences du génie chimique. Enfin un ensemble de règles et des procédures permettent de concevoir, dimensionner, construire et faire fonctionner les dispositifs dans lesquels seront conduites les opérations.

1.2 Historique

La date de naissance du génie chimique moderne peut être située entre 1915, où A. D. Little définit le concept d'*opération unitaire*, et 1923, où ce concept est repris dans un ouvrage de W. H. Walker, W. K. Lewis et W. H. Mc Adams, *Principles of Chemical Engineering*. Pour la première fois, des opérations concernant le transport des fluides, les échanges de chaleur, les changements de phase, les techniques de séparation, font l'objet d'études en soi et de théories quantitatives. La seconde révolution a lieu en 1960 avec la publication du livre *Transport Phenomena* de R. B. Bird, W. E. Steward et E. N. Lightfoot, où sont analysés en profondeur les processus élémentaires de transport de matière, d'énergie et de quantité de mouvement qui sont à la base des opérations unitaires. Vers la même époque, le couplage de ces processus avec la réaction chimique est pris en compte, dans une théorie générale des réacteurs chimiques. C'est une étape décisive vers une compréhension fondamentale et unitaire du fonctionnement des procédés. Simultanément, le développement des moyens de traitement de l'information ouvre la voie aux modèles mathématiques et aux représentations conceptuelles abstraites qui caractérisent le génie chimique moderne. Les années 1970-1980 voient un retour à une meilleure prise en compte des contraintes socio-économiques, en particulier la protection de l'environnement. Aujourd'hui, la crise de

l'énergie (recherche de substituts au pétrole, utilisation rationnelle de l'énergie), la nécessité de développer une chimie fine à haute valeur ajoutée et l'avènement prévisible des biotechnologies offrent de nombreuses perspectives au développement du génie chimique.

1.3 Opérations de génie chimique

La traduction en termes industriels d'un mode opératoire par une structure constituée du réacteur chimique et de l'ensemble des opérations unitaires définit le *procédé*.

L'analyse d'un procédé montre que les phases de réaction proprement dites (c'est-à-dire celles qui aboutissent à une transformation de la nature de la molécule) ne constituent qu'une partie de l'ensemble du procédé mis en œuvre. Elles sont presque toujours précédées, accompagnées et/ou achevées par des phases de traitement physico-chimique permettant de faciliter l'introduction des réactifs, le bon déroulement des opérations, l'extraction des produits résultant des réactions. Ces différentes phases peuvent intervenir séparément ou simultanément dans une zone déterminée du dispositif et au moment choisi comme le plus avantageux pour la bonne marche des opérations.

Cet enchaînement d'opérations types, dont le principe se retrouve d'un procédé à l'autre, quelle que soit la nature du produit fabriqué, a conduit à l'idée de diviser le génie chimique en deux parties principales :

– les *réacteurs chimiques*, qui permettent à une réaction chimique de s'accomplir ;
– les *opérations unitaires*, grâce auxquelles on prépare les réactifs et on effectue les séparations des constituants d'un mélange qui permettent ainsi le bon fonctionnement du réacteur chimique.

1.4 Remarques et conclusions

Un certain nombre de sujets traités dans cet ouvrage ne sont pas des opérations unitaires à proprement parler, ni même toujours du génie chimique, mais leur présentation préalable est indispensable ici en raison

de leur importance dans le bilan énergétique des installations. Il s'agit soit de la physique à la base du génie chimique, soit de technologies non spécifiques, mais présentant un grand intérêt pour l'industrie chimique :

– la dynamique des fluides et, à la suite, le stockage et le déplacement des fluides ;
– la transmission de la chaleur, qui intervient dans presque toutes les opérations unitaires ;
– les équilibres physiques entre phases, qui sont des notions fondamentales pour la compréhension de beaucoup d'opérations unitaires ;
– le mécanisme des réactions chimiques et la catalyse.

En conclusion, pour transformer un produit à partir d'une matière disponible, on doit établir les structures chimiques fondamentales, autrement dit le procédé, choisir le réacteur, définir la ou les opérations unitaires et enfin envisager son contrôle et sa commande. Le parcours de toutes ces étapes constitue la procédure de traitement d'un problème de génie chimique. Vu les exigences de la compétition industrielle, il est évident que la tâche de chaque ingénieur de génie chimique est d'optimiser le procédé afin de concevoir et réaliser des installations de production qui soient de plus en plus performantes et avec un maximum de sécurité.

Toutes les installations de l'industrie chimique ne sont pas réservées à la production d'un seul produit ; les plus nombreuses sont polyvalentes afin de pouvoir s'adapter à la demande. Elles offrent donc la possibilité de mettre en œuvre des procédés différents. Dans certains cas exceptionnels, cette polyvalence peut être très complète (installation pilote), mais elle est coûteuse puisqu'elle complique les appareils et leur fonctionnement, et pèse sur les coûts de production.

Avant le passage à l'échelon industriel, l'utilisation d'une installation pilote est fréquente. Cette étape permet de vérifier la fiabilité du système et d'affiner la recherche du meilleur rendement. Accessoirement, les substances obtenues dans l'installation pilote permettent d'anticiper la production industrielle et d'effectuer des essais d'utilisation, et la détermination des propriétés physico-chimiques et toxicologiques. L'installation définitive tient compte de ces études préliminaires ; elle pourra être modifiée pour remédier à des anomalies ou devenir plus performante.

Les méthodes imaginées pour industrialiser les procédés chimiques peuvent être adaptées à tous les procédés industriels de transformation de la matière et de l'énergie. Il s'agit d'identifier les processus physico-chimiques élémentaires, de décrire l'écoulement des fluides et des solides, d'établir des modèles mathématiques qui permettent de comprendre les processus, de choisir et de dimensionner les équipements et finalement de conduire les installations de manière optimale, sans oublier les objectifs économiques.

Il faut encore souligner que le génie chimique, science jeune, a rapidement évolué et provoqué la création de toute une série de sciences parallèles telles que le *génie agroalimentaire*, le *génie environnemental*, le *génie nucléaire*, le *génie biochimique*, etc. On a ainsi aujourd'hui tendance à parler de *génie des procédés*, c'est-à-dire l'application, à d'autres domaines, de la méthodologie propre du génie chimique.

Cette démarche générale du « génie des procédés » est très novatrice car l'industrie était organisée historiquement par « métiers » autour des filières de produits.

2 • OPÉRATIONS UNITAIRES

2.1 Généralités

Les opérations sont dites *unitaires* car elles sont fondées sur des règles de nature physique à caractère général et traduisent des transformations simples.

Le principe fondamental de toute opération unitaire est toujours le même, à savoir la préparation et la mise en contact intime des phases en présence pour assurer le développement des réactions, les mécanismes de transport et de transfert de masse (ou matière), de chaleur et de quantité de mouvement qui ont lieu durant la chaîne de transformation, ainsi que la séparation des constituants du mélange résultant.

Les opérations unitaires représentent donc un concept utilisé par les ingénieurs chimistes afin de permettre de façon optimale la transformation des substances brutes déterminées en un ou plusieurs produits (naturels ou artificiels) commercialisables ou en produits de base destinés à une autre usine chimique.

Le choix d'une opération unitaire dépend de différentes considérations :

– la possibilité effective de séparation sur des bases thermodynamiques ;
– la possibilité offerte par la cinétique physique d'avoir un transfert plus ou moins rapide selon la nature des phases en présence ;
– la volonté d'utiliser préférentiellement certaines sources d'énergie (par exemple l'énergie électrique) ;
– le souhait d'économiser de l'énergie ou de diminuer les frais de fonctionnement ainsi que celui d'abaisser les coûts d'investissement.

Toute une série d'opérations, dites *opérations auxiliaires*, ne figurent pas dans cet ouvrage, bien qu'elles existent dans beaucoup de procédés et dans toutes les usines de production chimique. Il s'agit :

– du transport et du stockage de produits solides, liquides ou gazeux;
– du captage et du traitement de l'eau pour divers procédés, ainsi que de l'assainissement des eaux résiduaires;
– de la production de la vapeur, du froid et du vide;
– de la mesure et du contrôle de divers paramètres (température, pression, débits, niveaux, concentrations, etc.);
– des méthodes d'analyse élémentaires destinées à l'identification et au dosage des éléments présents dans une substance.

2.2 Classification des opérations unitaires

Une classification universelle et exhaustive satisfaisante est difficile. Cependant, malgré l'appareillage très varié nécessaire pour la production industrielle, il est possible de classifier les opérations unitaires de plusieurs manières.

2.2.1 Classification selon les phénomènes physiques mis en œuvre

Les principales opérations mettant essentiellement en jeu des processus physiques, on peut ainsi les rattacher aux deux grandes familles suivantes.

■ Opérations unitaires avec ou sans transfert de matière

À leur tour les opérations unitaires peuvent se diviser en deux grandes classes :

– les processus de séparation par diffusion (évaporation, distillation, absorption, sublimation, adsorption, etc.) qui conviennent aux alimentations formées par mélanges homogènes;
– les processus sans transfert de matière qui sont d'une part les opérations de simple séparation mécanique des mélanges hétérogènes (filtration, cyclonage, centrifugation), d'autre part les opérations modifiant la granulométrie de solides (broyage, frittage).

■ Opérations unitaires avec ou sans transfert de chaleur

Souvent, les opérations unitaires nécessitent un transfert de chaleur, ainsi il est possible de réaliser une classification en se rapportant aux quantités d'énergie thermique mises en jeu. On distingue :

– les opérations se déroulant sans (ou pratiquement sans) transfert de chaleur, telles que :
  - ultrafiltration, osmose inverse, extraction par liquide (pour un transfert de masse entre phases fluides) ;
  - adsorption, échange d'ions, chromatographie en phase liquide, lixiviation (pour un transfert de masse entre phases fluides et solides) ;

– les opérations nécessitant d'importants échanges de chaleur :
  - distillation, évaporation, séchage des liquides (pour un transfert de masse entre phases fluides) ;
  - cristallisation, lyophilisation, cryoconcentration (pour phases fluides-solides) ;

– les opérations mixtes qui ont lieu de manière isotherme ou non, selon les concentrations considérées et qui intéressent surtout les épurations en présence d'une phase gazeuse inerte en excès :
  - absorption, désorption (phases fluides) ;
  - adsorption en phase vapeur, chromatographie en phase gazeuse, séchage des solides.

Remarque

Il est évident que certaines opérations mettent en œuvre des phénomènes thermiques et de matière : elles sont rangées dans le groupe correspondant au phénomène principal mis en jeu.

2.2.2 Classification selon les fonctions des opérations unitaires

Pour plus de clarté, on envisage, dans la suite, les opérations unitaires sous l'angle d'une classification à partir de leur fonction telle qu'elle est résumée dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 – Classification des opérations unitaires selon leur fonction.

Opérations unitaires	**Fonctions**
Opérations fondées sur la mécanique des fluides	
Manipulation et transport des fluides	Stockage et transport des fluides. Contrôle et mesure du débit de gaz, liquide et vapeur.
Homogénéisation et agitation	Mise en contact des liquides, solides et gaz afin d'obtenir un mélange homogène des fluides ou un contact intime des phases.
Filtration et clarification	Séparation des particules solides à partir d'un liquide ou gaz.
Épaississement et sédimentation	Concentration des solides à partir de leur mélange avec des liquides.
Classification	Séparation des particules solides en groupes présentant de propriétés différentes (dimension, masse volumique, composition chimique, etc.).
Centrifugation	Séparation d'un mélange de deux phases liquides ou d'une phase solide en suspension dans une phase liquide, par l'action de la force centrifuge.
Opérations fondées sur le transfert thermique	
Échange de chaleur et condensation	Échauffement, refroidissement et condensation des fluides avec ou sans changement d'état.
Fours industriels Évaporation et ébullition	Chauffage à haute température des matériaux. Évaporation des liquides, concentration des solutions de solides non volatiles, récupération de l'eau distillée.
Séchage	Récupération de l'humidité ou d'autres liquides d'un solide par évaporation ou autres moyens.

Opérations fondées sur le transfert thermique	
Tours de refroidissement et réfrigération	Refroidissement de l'eau afin de la réutiliser dans les condenseurs ou installations de conditionnement d'air.
Opérations fondées sur le transfert de matière	
Distillation	Séparation des liquides miscibles par évaporation.
Extraction liquide-liquide	Séparation des liquides miscibles par différence de solubilité.
Lixiviation	Extraction des substances solides dissoutes dans un liquide par un solvant.
Absorption et désorption	Lavage des gaz solubles d'un mélange ayant un constituant inerte par un liquide. Récupération des gaz dissous dans un liquide.
Adsorption	Récupération sélective des substances à partir de liquides ou gaz par réaction chimique avec des solides.
Échange d'ions	Échange réversible avec les ions de même signe des différentes solutions. Adoucissement de l'eau.
Diffusion des gaz, humidification et déshumidification	Séparation des mélanges gazeux par différence de température ou par d'autres méthodes spécifiques. Contrôle de l'humidité ou de la vapeur contenue dans un gaz.
Opérations fondées sur des principes mécaniques	
Tamisage	Triage des particules solides selon leur dimension à l'aide d'un tamis.
Stockage et déplacement des solides	Transport des solides. Stockage et chargement en quantité contrôlée dans un appareil de fabrication.

Opérations fondées sur des principes mécaniques	
Fragmentation et agglomération des solides	Réduction des solides en particules plus petites. Compactage des solides en augmentant leur masse volumique.
Flottation	Séparation des solides par aération sélective.
Séparation magnétique ou électromagnétique	Séparation des solides d'après leur composition chimique ou des solides à partir de gaz par des méthodes électriques.

2.2.3 Classification selon les modes de réalisation

Enfin, on peut également classer les opérations unitaires d'après leurs régimes de fonctionnement. Certaines opérations sont menées en discontinu (*batch*), par charges successives, d'autres sont conduites en continu. Un système fonctionne en régime permanent si toutes ses caractéristiques (pression, concentration, température) sont constantes dans le temps. Dans le cas contraire, par exemple lors des démarrages ou des changements de marche, l'opération est dite en régime transitoire.

■ Processus continus et discontinus

Dans un *processus continu*, dans la mesure où le fonctionnement est parfait, les différents paramètres, notamment les débits, sont constants dans le temps en chaque point de l'installation. Les réactifs à mélanger, ou le mélange à séparer, arrivent en un point de l'appareillage, tandis que la masse après réaction ou les produits séparés sortent en d'autres points. Il faut noter que le fonctionnement en continu permet généralement une régulation automatique très poussée qui conduit à une qualité absolument constante du produit. Dès lors le travail en continu convient pour une fabrication déterminée et, étant donné la haute technologie et la fiabilité du matériel, implique une longévité commerciale du produit à fabriquer ainsi que des productions journalières très élevées, afin de rentabiliser l'investissement très important.

Avantages :
– qualité de production constante ;
– coût de production inférieur à celui d'une opération discontinue ;
– besoins réduits en personnel ;
– plus grande sécurité et meilleures conditions sanitaires (automatisation et pilotage déporté de l'installation).

Inconvénients :
– investissements élevés (notamment pour contrôles et régulations) ;
– nécessité d'une régularité dans la qualité des matières premières ;
– spécificité de l'appareillage.

Dans un *processus discontinu*, la situation du système change constamment dans le temps et plusieurs phases de l'opération peuvent être exécutées successivement dans le même appareil; en continu, ces diverses phases ont lieu simultanément, chacune d'entre elles dans un appareil spécialisé.
Avantages :
– appareillage polyvalent, charges faibles ;
– pas de problème de circulation de certaines matières (pâtes) ;
– parfois rendements plus élevés.

Inconvénients :
– coût énergétique élevé (chauffage et refroidissement pour chaque charge) ;
– temps morts (remplissage, soutirage, refroidissement…) ;
– besoin élevé en personnel (manutention, surveillance…) ;
– qualité de production pouvant évoluer dans le temps ;
– coût de production élevé.

■ Processus séquentiels et semi-continus

Entre ces deux catégories principales, on trouve les régimes de marche séquentielle et les régimes semi-continus.
La *marche séquentielle* est un fonctionnement en continu qui n'est perturbé que de temps en temps par une séquence en discontinu qui n'interrompt ni l'entrée ni la sortie des réactifs principaux (par exemple l'évacuation du solide hors de l'appareil dans la filtration de poussières contenues dans un gaz).

Une opération est dite *en semi-continu* lorsqu'il y a alimentation et/ou sortie d'au moins un réactif pendant un temps important, mais qu'il doit y avoir interruption à intervalles réguliers (par exemple l'envoi en continu d'un mélange de gaz dans une masse déterminée d'un liquide capable de retenir sélectivement l'un des gaz).

2.3 Modes de mise en contact

Il existe diverses procédures de mise en contact entre phases dans une unité d'opération : les principales sont le courant, le contre-courant, les courants croisés et l'alimentation distribuée. Le contre-courant permet en principe un échange plus poussé parce qu'il met en contact les fractions s'appauvrissant avec des fractions de pouvoir d'échange croissant. Dans certains appareils (échangeurs de chaleur, colonnes à pulvérisation), il y a une variation continue de la température ou de la composition dans chaque phase le long de l'axe de l'appareil. Il importe alors d'éviter que le mélange en retour et la dispersion axiale ne viennent mélanger à nouveau des fractions ayant subi une évolution progressive entre l'entrée et la sortie et fassent ainsi chuter l'efficacité. Dans d'autres dispositifs, au contraire, on réalise un étagement géométrique de zones bien mélangées au moyen de cuves en série ou d'écrans évitant le mélangeage axial.

La plupart des schémas de procédé associent plusieurs unités d'opération comportant de nombreux recyclages où des courants de matière à différents stades de leur évolution sont renvoyés en amont de manière à réaliser plusieurs passes à travers les unités.

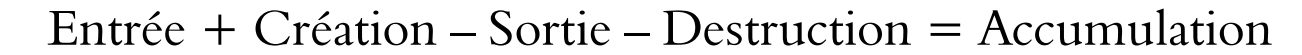
Lorsqu'on désire une séparation poussée, on a recours à des méthodes qui consistent à renouveler de nombreuses fois l'opération. En effet, pour obtenir un alcool très pur à partir d'un jus de fermentation par exemple, il faut se contenter de distiller une faible fraction du jus, sinon, à mesure que celui-ci s'appauvrit en alcool, on entraîne de plus en plus d'impuretés. On peut, dans ce cas, distiller une seconde fois le produit impur, voire redistiller le produit de cette seconde distillation, etc. Ainsi on procède à une répartition simple, portant uniquement sur le produit. Ces opérations de répétition et/ou de recyclage peuvent être mises en

œuvre dans une succession de séparateurs que l'on appelle une *cascade*. La cascade à contre-courant, qui réalise répétition et recyclage à la fois sur les produits et les résidus, est la plus utilisé, car c'est celle qui réalise le meilleur compromis entre qualité et quantité.

2.4 Bilans

Les problèmes de génie chimique font généralement intervenir les principes de conservation de trois grandeurs physiques : matière (ou masse), énergie et quantité de mouvement. Les bilans systématiques sont essentiels pour le calcul des installations, mais aussi pour renseigner l'ingénieur sur la bonne marche d'un appareil (identification d'une fuite, vérification de l'obtention d'un régime permanent…). Les bilans peuvent concerner l'ensemble du système, ou porter sur un élément « différentiel » d'échange ; ils peuvent être globaux, toute forme de matière étant alors confondue, ou encore relatifs à un produit donné.

Pour pouvoir effectuer un bilan, il faut définir les limites du système sur lequel on veut travailler. Puis on détermine les flux de matière (entrée, sortie) ainsi que les réactions (création, destruction). La somme de ces différents éléments donne le terme *accumulation* qui consiste en la variation (qui peut être nulle) de la quantité sur laquelle on effectue le bilan dans les limites définies du système (Figure 2.1).



Entrée + Création – Sortie – Destruction = Accumulation

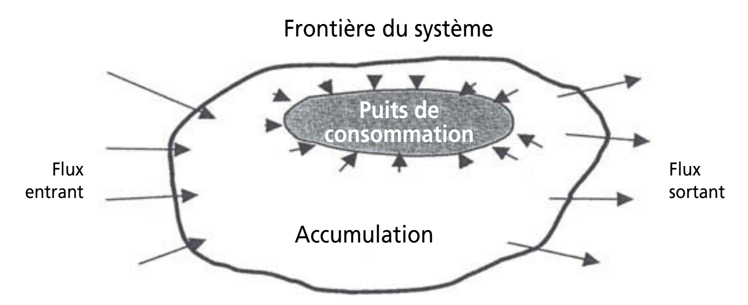


Figure 2.1 – Illustration de l'équation bilan.

Le bilan matière permet d'estimer la productivité et le rendement de l'opération, envisager ou non des recyclages, dimensionner les appareils à partir des productions souhaitées.

Le bilan d'enthalpie ou bilan thermique permet d'évaluer le coût énergétique de l'opération, choisir le procédé le mieux adapté et dimensionner les surfaces d'échange nécessaires.

2.5 Étage théorique

Dans le cas d'opérations unitaires de séparation, l'organe élémentaire d'échange est l'« étage » ou « plateau », élément technologique fondamental qui a pour fonction de mettre en contact les phases afin de provoquer des transferts de matière, de les mélanger initialement jusqu'à l'obtention d'un état proche de l'équilibre (Figure 2.2).

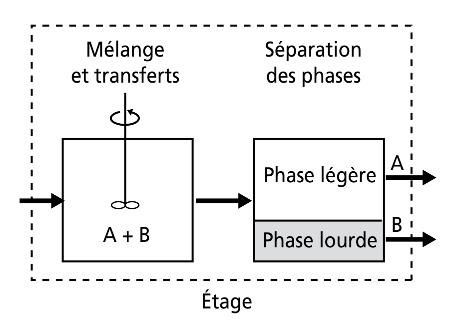


Figure 2.2 – Représentation schématique d'un étage.

Le fonctionnement réel des étages est très complexe. On l'approche cependant avec une précision acceptable par le modèle de *étage théorique* ou *idéal*, offrant ainsi une efficacité de 100 %.

Un étage idéal assure deux fonctions essentielles :

– les phases effluentes sont en équilibre thermodynamique ;
– la séparation physique (désengagement) des deux phases effluentes est parfaite, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'entraînement mécanique d'une phase dans l'autre.

L'intérêt fondamental de ce modèle est de donner la possibilité de dimensionner un appareil sans avoir recours ni à des données cinétiques (équilibre thermodynamique atteint), ni à des données relatives aux écoulements : l'absence d'entraînement ainsi que de transport de matière entre les étages permet de donner aux relations de bilan interétage (relations opératoires) une forme particulièrement simple.

Ses inconvénients sont liés aux hypothèses ; on détermine un nombre d'étages idéaux mais, de par la nature du modèle, on ne peut donner aucune indication sur les points suivants :

– relation entre le nombre d'étages théoriques et le nombre d'étages réels ;
– dimensionnement des étages réels.

Ces points ne peuvent être précisés qu'en recourant soit aux règles de l'art, soit à des modèles moins simples (cas des opérations compartimentées non idéales).

Toutefois, appuyé sur l'extrapolation raisonnée des installations existantes, ce modèle permet une estimation souvent précise du dimensionnement des appareils à compartiments séparés. Il est universellement employé pour les études d'avant-projet.

Un étage, même parfait, assure rarement à lui seul l'enrichissement désiré. Pour cette raison, habituellement, une série d'étages est employée, la variation de concentration étant d'autant plus importante que le nombre d'étages est plus élevé.

2.4 Conclusions

Devant la complexité de l'acte chimique, de constantes modifications sont apportées aux unités utilisées. Les principaux problèmes qui se posent aux ingénieurs pour la conception et le développement des procédés sont :

– l'analyse théorique des phénomènes élémentaires de la couche limite (couche de faible épaisseur, en contact avec la paroi) afin de connaître les processus fondamentaux;
– l'intensification des opérations, c'est-à-dire l'amélioration des coefficients de transfert par agrandissement de la turbulence, accroissement de la

vitesse, réduction de l'épaisseur de la couche limite, agrandissement de la surface de contact; parmi les moyens employés on cite : l'utilisation des vibrations et pulsations, la technique du lit fluidisé, le remplacement des appareils statiques par des machines à vitesse de rotation de plus en plus grande;

– l'optimisation du fonctionnement des installations, en tenant compte de certains facteurs variables (matières premières, conditions météorologiques, demande du marché);
– la modélisation et l'extrapolation, car la transposition des résultats de l'échelle expérimentale ou pilote à l'échelle industrielle passe par la construction d'un modèle mathématique;
– la construction des appareils à haut rendement en utilisant l'analyse théorique des phénomènes et des matériaux nouveaux moins sensibles aux agents agressifs;
– la détermination des conditions optimales de fonctionnement du procédé qui maximisent le gain de valeur et minimisent les coûts généralisés;
– l'automatisation et la conduite optimale des procédés (instrumentation, régulation, asservissement), afin de conduire la réaction pour atteindre l'objectif recherché en minimisant les consommations de matière et d'énergie.

À titre indicatif voici quelques exemples non limitatifs pour montrer l'importance du progrès technique dans le domaine de la séparation, progrès visant les économies d'énergie et une meilleure qualité des produits obtenus :

– les *colonnes de distillation* utilisent de plus en plus les pompes à chaleur pour récupérer la chaleur du condenseur et fournir les calories nécessaires au rebouilleur;
– les séparations sur *tamis moléculaire* ont donné lieu à des réalisations à l'échelon industriel pour la séparation des aromatiques;
– la *chromatographie préparative* dépasse le stade de l'analyse pour permettre la création de petites unités de séparation de capacité de 1 t/j utilisées dans la fabrication de parfums et l'industrie pharmaceutique;
– les *membranes semi-perméables* sont employées dans l'électrolyse chlore-soude. Des procédés industriels de dessalage d'eau de mer les utilisent.

3 • TRANSFORMATION DE LA MATIÈRE

La matière peut subir soit des transformations physiques suite aux modifications des forces de cohésion (solidification, ébullition, condensation et sublimation), soit des transformations chimiques ou *transformation de la matière* : il s'agit des réactions chimiques.

3.1 Réaction chimique

3.1.1 Généralités

La réaction chimique est le phénomène qui se produit lorsque des composés chimiques sont mis en contact et se transforment en des composés différents.

Pour qu'une réaction chimique se produise entre deux corps, il faut que ceux-ci aient une affinité l'un pour l'autre. Il existe en effet plusieurs possibilités dans l'évolution d'un système chimique :

– *système stable* – les corps ne réagissent pas du tout l'un sur l'autre (exemple : anhydride carbonique – eau) ;

– *système instable* – la réaction entre les deux corps est spontanée dès qu'ils entrent en contact (exemple : eau oxygénée – permanganate de potassium) ;

– *système métastable* (état de faux équilibre) – il faut amorcer la réaction ; c'est la thermodynamique qui, en précisant l'instabilité relative de l'état

initial et de l'état final de la réaction, permet de déterminer si un système est susceptible d'évoluer.

Diverses constatations empiriques ont permis d'établir qu'un système chimique tend à évoluer de façon à libérer le plus de chaleur (*principe de Bertholet*), c'est-à-dire qu'il cherche à atteindre son minimum d'enthalpie; d'autre part, ledit système tend à évoluer dans le sens où il y a libération du plus grand nombre de molécules gazeuses (*règle de Matignon*), c'est-à-dire dans le sens où le désordre, donc l'entropie, augmentent.

Il existe par conséquent deux forces motrices des réactions chimiques :

– l'exothermicité ou l'endothermicité;

– la contraction ou l'augmentation de volume.

Ces principes s'opposent et conduisent à un compromis, lequel se traduit par une réaction équilibrée, et donc incomplète.

Le *principe de Le Chatelier* exprime la manière dont les systèmes chimiques en équilibre réagissent aux modifications des facteurs qui caractérisent leur état. Si le système est soumis à une augmentation de pression, il se contracte de façon à la réduire, selon Le Chatelier qui stipule qu'un système soumis à une variation de ces facteurs réagit de façon à réduire ou annuler la pression.

Dans un équilibre chimique, les concentrations des constituants sont reliées par la *constante d'équilibre*. Ainsi, si l'on suppose que dans un mélange en équilibre on introduit ou on enlève un composant, le système évolue de manière à le résorber ou à le régénérer au moins partiellement.

Les deux forces motrices des réactions chimiques peuvent, en se neutralisant ou en ajoutant leurs effets, donner lieu à quatre types principaux de réactions :

– les réactions endothermiques équilibrées;

– les réactions exothermiques équilibrées;

– les réactions complètes (ou totales);

– les réactions impossibles.

Les réactions chimiques passent par des intermédiaires instables : parmi ceux-ci on peut citer les ions qui sont des atomes ou des molécules dont l'état électronique est instable et qui ont acquis une *charge positive* (cation)

ou gagné une *charge négative* (anion). Ces ions peuvent résulter de la coupure (scission hétérolytique) d'une liaison chimique. Un deuxième type d'intermédiaire actif des réactions chimiques est constitué par les *radicaux* ou les atomes. Ceux-ci peuvent être engendrés par la scission homolytique de certaines liaisons. Enfin, l'état d'activation dans une réaction chimique peut être apporté par un *complexe*, lequel peut se former avec des ions. Beaucoup de réactions catalysées par les acides et les bases sont expliquées par la fixation d'un proton ou d'un ion hydroxyle sur le réactif.

3.1.2 Thermodynamique chimique

La thermodynamique chimique définit ce que l'on appelle le *potentiel chimique*, qui caractérise chaque système chimique et que l'on peut comparer à un potentiel de gravité. En d'autres termes, un système chimique est instable par rapport aux systèmes dont le potentiel chimique est inférieur au sien. Ce potentiel varie de façon à peu près linéaire avec la température, mais la pente de ces variations varie avec les systèmes. On peut tracer des courbes *potentiel chimique – température* lesquelles permettent de prévoir dans quel domaine de température un système chimique est stable par rapport à un autre, et par conséquent de prévoir la possibilité d'une réaction.

L'écriture des relations stœchiométriques ne nous apprend rien sur la faisabilité des réactions qu'elles sont censées représenter. Pour savoir si une réaction, décrite par une relation stœchiométrique, est possible, il faut avoir recours à la thermodynamique et plus particulièrement aux données d'*enthalpie libre* G ou *énergie libre de Gibbs*.

L'énergie libre G est la fonction d'état qui regroupe les paramètres enthalpie et entropie, à savoir :

$$G = H - T_K S \qquad (3.1)$$

Elle reflète en quelque sorte la réserve de travail utile disponible dans un système à température et pression constantes.

Il est démontré que pour assister à une réaction spontanée à température et pression constantes, il faut que son ΔG_r en kJ/mol soit négatif, c'est-à-dire que tout système tend à évoluer vers le minimum de son énergie libre de Gibbs.

Il a été établi que :

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T_K \Delta S_r \tag{3.2}$$

Le ΔG_r d'une réaction peut ainsi se calculer à partir du ΔH_r et du ΔS_r de celle-ci.

Remarques

L'exigence d'un ΔG_r négatif implique que le cas le plus favorable pour obtenir une réaction complète se trouve réalisé lorsque le ΔH_r présente une valeur élevée négative et lorsque le ΔS_r présente une valeur élevée positive. On retrouve ainsi la vérification thermodynamique du principe de Bertholet et de la règle de Matignon.

Lorsque les deux fonctions H et S présentent des valeurs telles (ΔH_r positive et ΔS_r négative) qu'elles rendent le ΔG_r positif, la réaction chimique est pratiquement impossible. C'est la réaction inverse (produits → réactifs) qui serait spontanée.

Dans les cas où les deux termes jouent de façon contradictoire tout en permettant à ΔG_r d'être négatif. On a affaire à des réactions équilibrées (exothermiques ou endothermiques), l'équilibre sera atteint lorsque la fonction ΔH_r compensera exactement le terme entropique $T_K \Delta S_r$, c'est-à-dire quand $\Delta G_r = 0$.

Pour n'importe quelle réaction chimique caractérisée par un équilibre, par exemple :

$$A + 3B \qquad 2C$$

on a :

$$K_{eq} = \frac{(aC)^2}{(aA)(aB)^3} \tag{3.3}$$

avec : K_{eq} la constante d'équilibre, aA l'activité du réactif A, aB l'activité du réactif B, et aC l'activité du produit C.

Cette constante est définie par le rapport entre le produit des activités des « produits » et le produit des activités des « réactifs », chacune de celles-ci étant élevée à la puissance du coefficient stœchiométrique concerné.

On démontre que :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT_K \ln Q \qquad (3.4)$$

où ΔG_r° est la différence entre les enthalpies libres standard de formation des produits purs et celles des réactifs purs ; ΔG_r l'enthalpie libre de réaction pour une composition définie du mélange réactionnel.

Q étant le quotient réactionnel, c'est-à-dire un rapport qui a exactement la même forme algébrique que l'expression de la constante d'équilibre mais où interviennent les activités des diverses espèces en présence à tout moment au cours de l'évolution du système vers son état d'équilibre.

À l'équilibre, $\Delta G_r = 0$ et $Q = K_{eq}$, d'où :

$$\Delta G_r^\circ = -RT_K \ln K_{eq} \qquad (3.5)$$

ou encore :

$$K_{eq} = \exp(-\Delta G_r^\circ / RT_K) \qquad (3.6)$$

Une réaction sera d'autant plus favorisée que la diminution d'enthalpie libre qui l'accompagne sera plus élevée.

3.1.3 Cinétique chimique

Si la thermodynamique apporte des informations précieuses sur les possibilités de transformation d'espèces chimiques en d'autres espèces ainsi que sur les énergies mises en jeu, elle n'éclaire en rien les différents phénomènes qui interviennent au cours de ces transformations, ni les interventions que l'on peut faire sur le déroulement de ces phénomènes. Cet aspect de la connaissance des réactions chimiques, d'une grande importance théorique et pratique, est l'objet de la *cinétique chimique*.

La cinétique chimique traite de l'influence de différents facteurs physiques (température, pression, concentration) sur la *vitesse des réactions*. Celle-ci est mesurée par la variation, en fonction du temps, de la concentration des espèces chimiques intervenant dans la réaction. Si le système est ouvert en régime permanent, on peut considérer qu'il s'agit de la mesure d'un *débit spécifique* de transformation chimique.

Vitesse de réaction

Cette notion qui représente une donnée industrielle extrêmement importante exprime la quantité de substance que l'on peut obtenir en unité de temps. La vitesse de réaction dépend de trois facteurs essentiels qui sont les concentrations, la température et les catalyseurs.

Si dans un équilibre :

$$\alpha A + \beta B \longleftrightarrow \gamma C + \delta D$$

$-\,\mathrm{d}n_A$ et $-\,\mathrm{d}n_B$ moles de A et de B, disparaissent dans le temps dt, cependant que se forment dn_C et dn_D moles de C et de D, les variations de concentration sont définies par la relation :

$$-\frac{\mathrm{d}_{nA}}{\alpha} = -\frac{\mathrm{d}_{nB}}{\beta} = -\frac{\mathrm{d}_{nC}}{\gamma} = -\frac{\mathrm{d}_{nD}}{\delta} = \mathrm{d}\lambda \qquad (3.7)$$

dans laquelle λ est le *degré de progression* de la réaction.

On définit alors la *vitesse de réaction* par :

$$w_r = \mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}t \qquad (3.8)$$

La vitesse d'une réaction chimique mesure le débit spécifique de transformation chimique, c'est-à-dire la quantité de matière transformée par unité de temps, quantité rapportée à une unité d'extensité qui dépend du problème traité : volume, masse, surface.

La quantité de matière transformée est mesurée le plus souvent en *nombre de moles* par unité de temps, ou en masse par unité de temps. Dans ce chapitre, nous adopterons la première convention : mesure par un *débit molaire*.

Facteurs susceptibles de modifier les vitesses des réactions :

– la concentration des réactifs en solution : en général, une réaction est d'autant plus rapide que la concentration des réactifs est plus élevée ;

– la pression des réactifs gazeux : les fortes pressions ont pour effet de comprimer les gaz et donc d'augmenter leur concentration ;

– la surface active des solides : le fait de broyer un solide en petites particules augmente la surface pouvant être en contact avec le liquide ou le gaz environnant ;

– la température : le fait d'élever la température augmente la proportion des atomes, molécules ou ions dotés d'une énergie suffisante pour réagir efficacement lors de leurs collisions ;
– les catalyseurs : qu'il s'agisse de catalyse homogène ou hétérogène, l'ajout d'un catalyseur ouvre la voie à un autre mécanisme réactionnel caractérisé par une énergie d'activation plus faible ;
– l'irradiation : certains rayonnements électromagnétiques peuvent amorcer des réactions radicalaires en chaîne, lesquelles sont d'autant plus rapides que le rayonnement est intense.

■ Inertie cinétique

Terme signifiant qu'une réaction n'a pas lieu, même s'il apparaît qu'elle soit faisable. Aucune transformation ne semble se produire parce que la vitesse de la réaction est trop lente pour qu'on puisse remarquer quelque chose. Il existe une barrière qui bloque la réaction, habituellement une énergie d'activation élevée. Le composé ou le mélange est inerte. Voici quelques exemples d'inertie cinétique :
– un mélange de méthane (gaz naturel) et d'oxygène à la température ordinaire ;
– un mélange de CCl_4 et d'eau à la température ordinaire ;
– une solution de peroxyde d'hydrogène en l'absence de catalyseur ;
– de l'aluminium métallique dans de l'acide chlorhydrique dilué.

Rien ne se passe avec ces mélanges, même si les réactions possibles pourraient bel et bien avoir lieu. Dans chaque exemple, la TD démontre que la réaction est faisable (comme l'indique la constante d'équilibre ou le potentiel standard d'électrode, ou encore la variation d'énergie libre) et cependant rien ne se passe.

On emploie souvent le terme « stabilité chimique » à la place de « inertie cinétique ». Il permet, en tout cas, de faire une distinction nette entre deux types tout à fait différents d'explication. Pour bien se faire comprendre, les chimistes qualifient de :
– « stables » les systèmes qui ne manifestent aucune tendance à réagir ;
– « inertes » les systèmes qui devraient réagir, mais qui ne le font pas pour une raison de vitesse (aspect cinétique).

Constante de vitesse

L'étude systématique de nombreux cas de réactions lentes a conduit *Van't Hoff* à proposer la relation générale :

$$w_r = k_v(C_A)^{\alpha}\ (C_B)^{\beta} \tag{3.9}$$

où la constante de proportionnalité k_v est dite *constante de vitesse*.
Si la réaction est réversible on aura :

$$w_r = k_v'(C_C)^{\gamma}\ (C_D)^{\delta} \tag{3.10}$$

Dans une équation équilibrée, le rapport $K_{eq} = k_v/k_v'$ est nécessairement une constante, que l'on appelle *constante d'équilibre*.
La constante d'équilibre d'une réaction élémentaire est égale au rapport des constantes de vitesse de la réaction et de la réaction inverse (*cf.* relation 3.3).
Dans la grande majorité des cas, la vitesse des réactions chimiques croît avec la température. C'est *Arrhenius* qui a établi la relation très générale reliant la vitesse de réaction à la température :

$$k_v = k_o \exp(-E_a/RT_K) \tag{3.11}$$

où :

- k_v est la constante de vitesse (en s^{-1});
- E_a l'énergie d'activation (kJ/mol);
- R la constante des gaz parfaits;
- T_K la température absolue;
- k_o le facteur de fréquence dépendant de la géométrie des molécules.

L'existence d'un facteur exponentiel met en évidence la grande influence de la température sur la vitesse de réaction.
L'équation d'Arrhenius a été ensuite améliorée par *Eyring* dans ses travaux du développement de la théorie de transition (théorie du complexe activé), dans laquelle la constante de vitesse est déterminée pour la décomposition d'un complexe dans un état activé et s'écrit :

$$k_v = (k/h)\ T_K \exp(-\Delta G^{\star}/RT_K) \tag{3.12}$$

avec $\Delta G^{\star}$ l'enthalpie libre d'activation, égale à E_a à quelques unités de RT_K prés; k la constante de Boltzmann; h la constante de Planck.

Eyring dessine un profil énergétique (la surface de potentiel) qui relie les réactifs aux produits ; il suppose que les molécules devront franchir un col pour parvenir de l'état des réactifs à l'état des produits.

La vitesse d'une réaction chimique dépend, comme cela a été dit, de la concentration des différents produits en présence ; elle est proportionnelle aux concentrations des différentes espèces en présence, chacune affectée de son exposant respectif m, n… On appelle *ordre global expérimental de la réaction* la somme des exposants $m + n + \ldots$ Les exposants m, n… peuvent être égaux ou différents des coefficients α, β… dont la somme est appelée *ordre théorique de la réaction*. Généralement, l'ordre théorique est différent de l'ordre expérimental lorsque la réaction se déroule en plusieurs étages.

■ Énergie d'activation

Pour que la réaction se produise, le système doit donc disposer d'une énergie supplémentaire pour activer les molécules. Le supplément E_a d'énergie ainsi demandé s'appelle *l'énergie d'activation*.

Le maximum de la courbe de la figure 3.1 correspond à un état que l'on nomme *état de transition* ou *complexe activé*. Il ne constitue pas un intermédiaire observable, car sa durée de vie est, par définition, nulle. À partir de cet état de transition, le système peut aussi bien régresser que progresser, son énergie potentielle diminuant dans les deux cas.

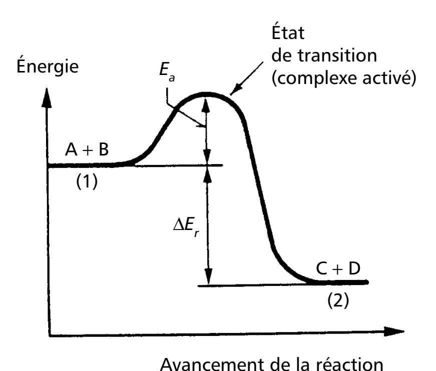


Figure 3.1 – Évolution de la réaction en fonction de l'énergie d'activation.

Une réaction chimique entre deux composés A et B peut s'écrire :

$$A + B \quad A.B \quad C + D$$
$$(1) \qquad (2)$$

Le signe traduisant le fait que la réaction peut évoluer dans le sens (1) (2) aussi bien que dans le sens (2) (1). A.B correspond à un maximum d'énergie potentielle et indique l'état de transition des réactifs.

La position de l'équilibre dépend de la différence ΔE_r entre les niveaux énergétiques correspondant à l'état initial et à l'état final. Selon le cas (figure 3.2), on peut avoir des réactions *exothermiques* (ΔE_r négatif), *endothermiques* (ΔE_r positif) ou *athermiques* ($\Delta E_r = 0$).

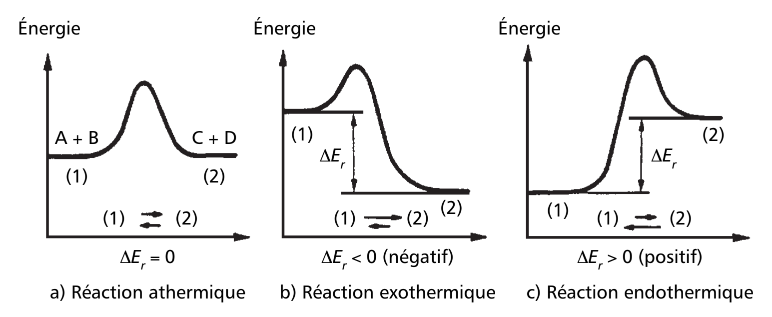


Figure 3.2 – Avancement de la réaction en fonction de ΔE_r.

La description détaillée d'une réaction chimique, avec tous ses états de transition et ses intermédiaires, constitue le *mécanisme réactionnel*.

L'établissement d'un mécanisme réactionnel repose sur :

- une simplicité des réactions élémentaires, qui conduit à des étapes dont la molécularité est la plus faible possible ;
- le minimum de changements de structure à chaque étape, car la probabilité de rupture de plusieurs liaisons en même temps est faible ;
- la réversibilité macroscopique (l'expérience enseigne que le chemin suivi par une réaction élémentaire dans un sens est le même que celui qui est suivi dans le sens opposé).

En ce qui concerne l'énergie d'activation E_a, plus elle est élevée et plus la réaction est difficile à réaliser, c'est-à-dire lente. En d'autres termes, il est

nécessaire de fournir plus d'énergie pour permettre aux molécules de franchir la barrière énergétique E_a.

Cette énergie est fournie classiquement par chauffage du milieu (réactions thermiques). On peut l'abaisser en ajoutant une substance appropriée (catalyseur) qui permet de suivre un autre trajet réactionnel de plus faible énergie d'activation.

Les chimistes et les ingénieurs en génie chimique disposent donc aujourd'hui de possibilités de prévision des réactions chimiques, ainsi que de nombreux moyens qui leur permettent d'agir sur ces réactions, de les contrôler et les orienter. La mise en œuvre de ces moyens devient de plus en plus efficace, grâce en particulier aux progrès spectaculaires qui sont actuellement réalisés dans la connaissance des mécanismes réactionnels comme dans la compréhension du mode d'action des catalyseurs et de nombreux autres facteurs (par exemple la nature des solvants) qui interviennent dans le déroulement des réactions chimiques.

La plupart des réactions chimiques étant réversibles, elles s'arrêtent en apparence à un moment où les constituants du système initial et du système final subsistent en présence les uns des autres, sans que leurs concentrations respectives varient. Il y a alors *équilibre chimique*. Pour une réaction donnée, s'effectuant avec une certaine vitesse, l'équilibre est atteint si la réaction inverse s'effectue à la même vitesse.

Dans la pratique, on peut favoriser la production d'un composé issu d'une réaction équilibrée, en éliminant celui-ci au fur et à mesure de sa formation ou en éliminant le coproduit de la réaction.

Il est relativement rare, surtout en chimie organique, qu'une réaction se produise seule et ne conduise qu'au produit que l'on désire obtenir. Très souvent, la réaction principale est accompagnée de réactions secondaires qui se déroulent simultanément, en consommant une partie plus ou moins importante du réactif de départ et en diminuant le rendement en produit désiré. C'est le plus souvent l'emploi de catalyseurs sélectifs qui permet d'augmenter la vitesse de formation de la réaction principale.

■ Catalyse

Le terme *catalyse* (introduit par Berzelius) désigne le phénomène par lequel la vitesse des réactions chimiques peut être modifiée en la présence de

certaines petites quantités de substance appelées *catalyseurs*. En abaissant l'énergie de l'état de transition, le catalyseur fournira à l'ensemble des réactifs un chemin énergétique plus économique, tout en conduisant aux mêmes produits finaux. L'espèce chimique qui détermine ce phénomène n'apparaît pas dans l'équation bilan de la réaction ; il y a donc une association temporaire du catalyseur avec un ou plusieurs réactifs. Puisque le catalyseur n'est pas consommé pendant la réaction, même s'il a subi des modifications provisoires, une faible quantité de catalyseur par rapport aux réactifs en présence doit, en règle générale, permettre la transformation d'une très grande quantité de réactif. On estime que 80 % au moins des procédés utilisent des catalyseurs pour accélérer les réactions et les rendre plus sélectives.

Suivant que le catalyseur est soluble ou non dans le milieu réactionnel, on parle de *catalyse homogène* ou de *catalyse hétérogène*. Si le catalyseur est une enzyme, il est question de *catalyse enzymatique*. La catalyse homogène a généralement lieu en phase liquide (par exemple l'estérification d'un acide carboxylique par un alcool est catalysée par un acide fort, sulfurique ou paratoluène sulfonique). Dans certains cas, une accélération d la réaction n'est pas souhaitable. On cherche au contraire à la freiner pour éviter une oxydation ou une décomposition trop rapide, par exemple. On parle alors d'une *catalyse négative* lors de laquelle le catalyseur, appelé alors *inhibiteur* ou *stabilisateur*, provoque un mécanisme de réaction dont l'énergie d'activation est nettement augmentée par rapport à celle de la réaction non inhibée.

3.1.4 Produits obtenus

Soit la réaction de décomposition thermique du carbonate de calcium dans les fours à chaux :

$$CaCO_3 \longleftrightarrow CaO + CO_2$$

Dans le cas où le *produit recherché* est la chaux (CaO), le dioxyde de carbone est un *coproduit* puisque sa formation est nécessairement associée à celle de la chaux. Le rapport, lié à la stœchiométrie, des quantités molaires de chaux et de dioxyde de carbone formés est 1. La notion de *coproduit* est très importante car l'existence d'un coproduit nécessite obligatoirement

l'étude de sa valorisation, s'il ne s'agit pas d'une substance banale telle que l'eau.

Soit maintenant l'équation générale de transformation des réactifs A_1, A_2, … en produits C_1 (produit recherché), C_2 (coproduit), … avec $n_i(A_1)$, $n_i(A_2)$… les nombres de moles de A_1, A_2,. à l'instant initial ($n_i(C_1)$ étant égal à 0), et $n_f(A_1)$, $n_f(A_2)$, $n_f(C_1)$, $n_f(C_z)$ … les nombres de moles de A_1, A_2, … C_1, C_2 … à la fin de la réaction :

$$A_1 + A_2 + \ldots \longleftrightarrow C_1 + C_2 + \ldots$$

Afin de définir la qualité d'un procédé, il est nécessaire de connaître les définitions suivantes :

■ Taux de conversion

$$T_c = \frac{[n_i(A_1) - n_f(A_1)]}{n_i(A_1)} \times 100 \qquad (3.13)$$

Le taux de conversion représente le pourcentage d'un réactif transformé par rapport à la quantité initiale de ce réactif.

■ Sélectivité (par rapport au réactif A_i)

$$S(A_i) = 100\frac{n_f(C_1)/\nu_{C_i}}{[n_i(A_i) - n_f(A_i)]/\nu_{A_i}} \times 100 \qquad (3.14)$$

La sélectivité correspond au pourcentage de moles formées du produit recherché par rapport à la quantité de moles transformées du réactif considéré. ν_{C_1} et ν_{A_i} sont les coefficients stochiométriques du produit et du réactif.

■ Rendement

$$R = \frac{n_f(C_1)/\nu_{C_i}}{n_i(A_i)/\nu_{A_i}} \times 100 \qquad (3.15)$$

Le rendement donne le pourcentage de moles d'un produit recherché C_1 par rapport au réactif considéré A_i.

3.2 Les grands types de réaction chimique

Il est possible de classer les réactions chimiques en fonction des réactifs et des produits qu'elles mettent en œuvre.

■ Combinaisons directes

Il s'agit de combinaisons directes d'éléments, combinaisons directes d'éléments avec des composés, ou encore combinaisons directes de composés entre eux.

C'est le cas, par exemple, de l'action du chlore sur l'éthylène qui fournit un nouveau composé, le dichloro-éthane :

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2 - CH_2Cl$$

■ Décompositions

Il s'agit des transformations de composés en composés plus simples.

Un exemple est donné par la décomposition du carbonate de calcium en chaux et en gaz carbonique :

$$CO_3Ca \longrightarrow CaO + CO_2$$

■ Substitutions

Cas dans lequel une fonction chimique, un atome ou un groupe d'atomes d'une entité moléculaire, prend la place d'un autre atome ou groupe dans un composé.

Exemple9

$$CH_3Cl + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Cl^-$$

■ Doubles décompositions

Deux composés, en réagissant l'un sur l'autre, fournissent deux autres composés.

Exemple

Le chlorure de baryum réagit en solution aqueuse sur l'acide sulfurique et donne le sulfate de baryum et l'acide chlorhydrique.

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2HCl$$

Polymérisations

Il s'agit de la formation à partir de molécules de masse moléculaire faible, de composés à masse moléculaire élevée (macromolécules) provenant de la jonction d'unités structurales de base appelées *monomères*. Pour de grandes valeurs de n (nombre d'unités) on parle d'une macromolécule dite *polymère*. On distingue deux types de polymérisation : les *polyadditions*, dans lesquelles des monomères insaturés s'additionnent les uns aux autres, et les *polycondensations*, où les monomères se lient les uns aux autres en éliminant une petite molécule (le plus souvent de l'eau).

Exemple

Polymérisation de l'éthylène en polyéthylène :

$$n(CH_2 = CH_2) \longrightarrow (CH_2 - CH_2)_n$$

avec n variant de 500 à 1000.

Un polymère constitué d'un mélange de monomères différents est appelé *copolymère* (la vinylite est un copolymère obtenu à partir de chlorure et d'acétate de vinyle).

Oxydoréductions

Ce sont les réactions inversables dans lesquelles des transferts d'électrons font passer un élément à un degré d'oxydation inférieur par gain d'électrons, alors que simultanément un autre élément s'oxyde en perdant des électrons : l'agent réducteur (qui s'oxyde) libère des électrons qui sont captés par l'agent oxydant (qui, évidemment, se réduit).

Exemple

$$SnCl_2 + HgCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$

L'étain passe du degré d'oxydation II dans $SnCl_2$ à IV dans $SnCl_4$, pendant que le mercure est réduit du degré d'oxydation II dans $HgCl_2$ à I dans Hg_2Cl_2.

3.3 Les procédés chimiques unitaires

Une opération chimique unitaire implique l'existence d'une réaction chimique conduisant à l'introduction ou l'élimination d'un élément tel que l'hydrogène, l'oxygène ou le chlore, ou d'un groupe tel qu'un groupe alkyle C_xH_y, un groupe nitro NO_2, ou un groupe hydroxyle.

Aldolisation

Réaction d'addition d'une molécule d'aldéhyde à une autre molécule d'aldéhyde, identique ou différente, conduisant à un aldéhyde-alcool.

Aromatisation

Transformation des hydrocarbures saturés (alcanes, cyclanes) en hydrocarbures aromatiques (c'est-à-dire à noyaux benzéniques séparés ou accolés). C'est la réaction principale du *reformage catalytique*.

Carbonylation

L'introduction du groupe carbonyle (CO) au sein d'une molécule conduit à des acides carboxyliques, par l'action simultanée de l'eau et du monoxyde de carbone.

On a :

$$R_2 - \underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{C}} = \underset{\displaystyle R_3}{\underset{|}{C}} - R_4 + H_2O + CO \longrightarrow R_2 - CH = \underset{\displaystyle R_3}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle R_4}{\underset{|}{COOH}}$$

Ce procédé chimique unitaire permet aussi la synthèse d'aldéhydes, de cétones, d'anhydrides, d'isocyanates ($ArN = C = O$), et d'amides ($R - CO - NH_2$).

Décarbonatation

La séparation du dioxyde de carbone, qui est un acide, d'un milieu liquide ou gazeux définit la décarbonatation. Cette séparation s'effectue généralement par voie chimique par réaction des composés basiques, tels que les mono-, di- ou triéthanolamines et le carbonate de potassium

ou par voie physique en utilisant des solvants de gaz acides tels que le méthanol, le carbonate de propylène et le 1.méthyl-2.pyrrolidone.

Électrolyse

Procédé physique qui, par passage d'un courant électrique continu dans un milieu fluide, permet des échanges d'électrons. L'électrolyse correspond à un processus d'oxydoréduction : la cession des électrons de la cathode aux ions correspond à une réduction, alors que le transfert des électrons des ions à l'anode est une oxydation. Le mouvement des ions, à cause de la différence de potentiel, et leur neutralisation aux électrodes expliquent le passage des électrons de la cathode à l'anode et, par conséquent, le passage du courant électrique dans la solution. On l'utilise pour la préparation de dérivés minéraux et métallurgiques importants tels que le chlore, la soude et l'aluminium.

Estérification

On prépare les esters par l'action d'un alcool sur un acide :

$$R - COOH + R'OH \longleftrightarrow R - COOR' + H_2O$$

Cette réaction (équilibrée) d'estérification est limitée par la réaction inverse d'*hydrolyse* de l'ester formé. Pour rendre complète la formation d'ester, on remplace l'acide par son anhydride :

$$(R - CO)_2O + R'OH \longrightarrow R - COOR' + R - COOH$$

Fermentation

C'est une transformation biochimique provoquée par l'action de micro-organismes et de leurs enzymes. Certains produits chimiques tels que les acides citrique, gluconique et itaconique sont produits uniquement par fermentation.

Réaction de *Friedel-Crafts*

Le benzène réagit sur les halogénures d'alkyle R – X et avec les chlorures d'acyle R – CO – Cl, en présence de $AlCl_3$ pour donner des alkylbenzènes et des acylbenzènes :

$$C_6H_6 + R - Cl \longrightarrow C_6H_5 - R + HCl$$

On nomme les esters du nom de l'acide correspondant ; ainsi le produit d'estérification de l'acide acétique par l'alcool éthylique est l'acétate d'éthyle.

■ Gazéification

Procédé qui permet la production d'un gaz combustible ou d'un gaz de synthèse à partir de produits contenant du carbone qui peuvent être liquides (les huiles) ou solides (le charbon). Le gaz ainsi obtenu s'appelle gaz naturel de substitution (SNG).

■ Hydrogénation

L'hydrogénation est un procédé chimique unitaire qui conduit à l'addition d'hydrogène à différents composés. C'est le cas en pétrochimie de tous les procédés d'hydrotraitement tels que l'hydrocraquage et l'hydrodésulfuration.

L'*hydroformylation* correspond aussi à une hydrogénation.

Une autre réaction d'importance industrielle est la synthèse d'alkylaluminiums par réaction de l'Al avec une α-oléfine et de l'hydrogène.

Exemple

Synthèse du triéthylaluminium :

$$3\ CH_2 = CH_2 + 3/2\ H_2 + Al \longrightarrow Al(C_2H_5)_3$$

Naturellement, l'hydrogène est utilisé en grande quantité pour produire, par exemple, l'ammoniac. Il est aussi employé pour produire à haute température certains métaux exempts de carbone à partir de leurs oxydes.

Exemple

Réaction d'addition d'hydrogène moléculaire (H_2) sur un composé insaturé :

$$Cr_2O_3 + 3H_2 \longrightarrow 2Cr + 3H_2O$$

Un catalyseur est nécessaire pour accélérer ce processus :

$$= C = R + H_2 \longrightarrow = CH - R - H$$

Quelques exemples de réactions d'hydrogénation importantes sont :

– L'hydrogénation des alcynes en alcènes et alcanes (les catalyseurs les plus courants sont des métaux divisés comme le nickel, le palladium, le platine) :

$$-C \equiv C- \longrightarrow -CH=CH- \longrightarrow -CH/H-CH/H-$$

– L'hydrogénation catalytique des cétones et aldéhydes en alcools.

L'hydrogénation, qui est une réaction d'addition, se distingue de l'*hydrogénalyse* au cours de laquelle il y a rupture d'une liaison par hydrogène :

$$R_1-R_2+H_2 \longrightarrow R_1H+R_2H$$

Hydrolyse

C'est la décomposition d'une substance chimique, suite à la réaction d'une molécule ou d'un ion avec une molécule d'eau, au cours de laquelle une liaison de la molécule d'eau se trouve rompue. Dans le cas des solutions aqueuses d'électrolytes, ce terme s'applique aux réactions des cations (ions positifs) et des anions (ions négatifs) avec l'eau pour produire des acides faibles.

Nitration

C'est la substitution d'un atome d'hydrogène ou d'un autre atome ou groupe d'atomes par un groupe nitré NO_2. Les principaux produits obtenus par la nitration sont le nitrobenzène, l'aniline et le toluène-diisocyanate (TDI). La nitration du benzène est réalisée avec un mélange nitrant composé de 40 % d'acide nitrique, 40 % d'acide sulfurique et 20 % d'eau. On a :

$$C_6H_6+HNO_3 \longrightarrow C_6H_5-NO_2+H_2O$$

Oxydation

Toute augmentation, en valeur algébrique, du degré d'oxydation est une oxydation. Ce transfert d'électrons peut se faire par voie chimique ou électrochimique. On a par exemple :

$$CH_4+Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl+HCl$$

Solvatation

C'est le procédé qui correspond à la formation d'une entité chimique entre un ion ou une molécule en solution et les molécules du solvant. L'*extraction liquide – liquide* (à l'aide d'agents solvatants) et la *distillation extractive* (mettant en œuvre un solvant différentiant la volatilité de corps à point d'ébullition voisins) sont des procédés de séparation dont le principe repose sur la solvatation.

Vapocraquage

Procédé industriel de production d'oléfines et d'hydrocarbures aromatiques par craquage thermique d'hydrocarbures (éthane, naphta et gazole principalement) en présence de vapeur d'eau.

Vaporeformage

Procédé industriel d'oxydation ménagée des hydrocarbures par l'eau produisant un mélange essentiellement formé d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Ce mélange gazeux est utilisé pour la fabrication de l'hydrogène, de l'ammoniac et du méthanol.

4 • PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT

4.1 Considérations générales

Présent dans tous les domaines de la science et en ingénierie, le *phénomène de transport* (ou *phénomène de transfert*) est un processus irréversible durant lequel une grandeur physique est transportée par le biais de molécules. Tous les phénomènes de transport ont pour origine l'inhomogénéité d'une grandeur intensive. L'étude de chaque phénomène de transport se réfère à une certaine *entité (caractéristique) transférée*. Le moment, l'impulse ou la quantité de mouvement nécessaire pour augmenter la vitesse d'un fluide, la chaleur afin de vaporiser un liquide, la masse du liquide transportée dans une conduite ou celle des vapeurs diffusant dans un gaz constituent des exemples d'entités transportables dans les procédés de génie chimique. Il est donc nécessaire que l'entité transférée soit accumulée ou soit débitée en continu (toujours par un processus de transfert) vers le point initial du transport.

L'entité transférée est transportée par les *porteurs de charge*, lesquels ont la capacité de prendre en charge une certaine quantité à transporter, la faire déplacer et la décharger au point final du transport ou vers un point intermédiaire situé en chemin. Dans les procédés utilisés par l'ingénierie chimique on trouve les types de porteurs suivants :

porteurs de type radiant : (ou photons quanta d'énergie électromagnétique) ;

porteurs de type par diffusion : molécules, atomes, ions, électrons ;

porteurs de type par convection : associations de molécules, volume fini de liquide, tourbillon.

Parmi les propriétés caractéristiques présentées par les porteurs on s'intéresse à :
– la grandeur de la charge transportée par chaque porteur ;
– le flux des porteurs (débit par unité de surface) ;
– la mobilité des porteurs (vitesse momentanée et vitesse moyenne) ;
– le libre parcours moyen, étant donné que le mouvement des porteurs ne représente que de segments du chemin à parcourir.

Le transport de l'entité transféré ou de la caractéristique devient possible uniquement s'il y a une chute d'énergie disponible d'un niveau plus haut vers un niveau plus bas, c'est-à-dire lorsque le transport est accompagné par une *chute de potentiel*, dont le gradient détermine la vitesse du transport en chaque point.

La différence de potentiel, appelée aussi *grandeur agissante*, ou – improprement – *force motrice*, caractérise chaque type de transport, par exemple :

différence de tension pour le transport de l'électricité ;
différence de pression pour le transport hydraulique ou pneumatique ;
différence de vitesse pour le transport de moment ;
différence de température pour le transfert thermique ;
différence de concentration pour le transfert de matière.

La tendance naturelle du transport est de suivre la ligne ayant la plus forte pente du champ potentiel. Cependant, les porteurs ne choisissent toujours pas le chemin le plus court entre les points extrêmes ; le long de la "route", il peut survenir bien d'accidents à cause des obstacles : chocs, déviations, retours, coalescence, entraînement.

L'influence du milieu sur le transport est déterminée par une caractéristique globale de comportement appelée *conductivité*.

La loi fondamentale du transport dans une direction x s'exprime par la relation :

$$\partial E/\partial t = -\chi \partial \Pi/\partial x \qquad (4.1)$$

qui contient la plupart des éléments communs, spécifiques du transport. Le signe négatif illustre le fait que le transfert s'effectue dans le sens des potentiels décroissants. Peut ainsi représenter une concentration de

matière, une enthalpie volumique ou une quantité de mouvement rapportée à l'unité de volume. Dans cette relation :
– ∂E – la quantité d'entité transférée ;
– $\partial E/\partial t$ – le flux d'entité transférée ;
– χ – la conductivité du milieu ;
– $\partial \Pi$ – la chute de potentiel ;
– ∂x – segment d'itinéraire ;
– $\partial \Pi/\partial x$ – le gradient de la chute de potentiel.

Selon les différentes caractéristiques (entités) transportées, la loi fondamentale (4.1) devient :
– la *loi de Fick* – exprime le débit de matière transférée par unité de volume :

$$dm/dt = k_l.a.\Delta C$$

– la *loi de Fourier* – donne la quantité de chaleur traversant la surface S :

$$dQ/dt = k_s.S\Delta T$$

– la *loi de Newton* exprime la quantité de mouvement transférée à travers la surface S :

$$d(m.w)/dt = k.S.\Delta w$$

Les transferts de chaleur se rencontrent partout dans l'industrie, surtout là où la récupération thermique est considérée comme une économie d'exploitation. C'est encore plus vrai dans l'industrie chimique où les réactions sont naturellement accompagnées de dégagement ou d'absorption de chaleur.

Les transferts de matière et de quantité de mouvement sont, eux, plus spécifiques de l'industrie chimique : c'est le cas de l'extraction par solvants ou de l'échange d'ions pour les premiers ; de la filtration, de la décantation ou de la centrifugation pour les seconds.

Mais ces transferts sont souvent complexes et beaucoup d'opérations unitaires (la distillation par exemple ou le séchage), qui reposent sur des équilibres entre phases, sont caractérisées par un transfert simultané de chaleur et de matière. Elles peuvent aussi être accompagnées de transferts de quantité de mouvement dus, entre autres, à l'agitation artificielle des fluides.

4.2 Types de transport

Les transports sont des phénomènes irréversibles qui se produisent dans des systèmes matériels hors d'équilibre. D'après la nature de porteurs et les conditions dans lesquelles s'effectue le transfert, on peut distinguer les types de transport.

Transport radiant

Lorsque les porteurs de charge se déplacent sur une trajectoire droite entre les points extrêmes. Le transport par le rayonnement électromagnétique et le transfert à faible pression (sans chocs entre les molécules du gaz) illustrent ce type de transport.

Transport par diffusion

Lorsque l'entité transférée est transportée par de porteurs de nature moléculaire selon un chemin désordonné (intervalles courts et inégaux) parmi les molécules du milieu, avec collisions et déviations fréquentes et, implicitement, avec transfert de charge vers autres porteurs. L'orientation générale du transport reste cependant celle de la chute de potentiel.

Dans les conditions du transport par diffusion, la variation en temps du potentiel d'une entité s'exprime par l'équation :

$$\partial \Pi / \partial t = D \, \nabla^2 \Pi \qquad (4.2)$$

où D est la diffusivité du milieu vers l'entité transférée.

En écrivant cette équation pour un transfert dans une direction *x* donnée, on obtient :

– pour le transfert thermique :

$$\partial T / \partial t = a . \partial^2 T / \partial x^2 \qquad (4.3)$$

– pour le transfert de matière :

$$\partial C / \partial t = D . \partial^2 C / \partial x^2 \qquad (4.4)$$

avec : a – la diffusivité thermique et D – constante de diffusion.

Transport par convection

Pour le fluide en mouvement au transport par diffusion vient s'ajouter un transport par convection, les porteurs, de type par convection, étant entraînés dans le mouvement local et général – laminaire ou turbulent – du milieu.

le transport par convection, laminaire, dû aux porteurs de nature moléculaire, est décrit par l'équation (dans la direction x) :

$$\partial\Pi/\partial x = D\ \partial^2\Pi/\partial x^2 - \partial(w_x\Pi)/\partial x \qquad (4.5)$$

avec w_x – la vitesse du fluide dans la direction x.

transport par convection, turbulent, dus aux agrégats moléculaires, les volumes macroscopiques de fluide, les tourbillons, locaux générés par les instabilités locales de l'écoulement avec forts gradients de vitesse. La turbulence, provoquée par la variation de la vitesse en intensité et en direction, contribue à amplifier le flux transporté. L'équation du transport turbulent, semblable à (4.5), ajoute au coefficient de proportionnalité par diffusion moléculaire l'effet de la diffusion turbulente :

$$\partial\Pi/\partial x = (D + D_t)\partial^2\Pi/\partial x^2 - \partial(w_x\Pi)/\partial x \qquad (4.6)$$

où D_t est le coefficient de diffusion par turbulence.

Dans le transport par convection on distingue également :

– *la convection libre*, dans laquelle la vitesse w_x dépend du potentiel Π ; le mouvement spontané des agrégats de molécules est dû à des causes internes (modifications locales de masse volumique, température),
– *convection forcée*, dans laquelle la vitesse w_x est indépendante de potentiel. Ce type de convection s'explique par le mouvement d'ensemble d'agrégats de molécules, les causes sont extérieures (pompage, agitation).

À la différence des phénomènes de diffusion, la convection révèle des mouvements observables de la matière.

Transport interphasique

Il se produit lorsque l'itinéraire parcouru traverse deux ou plusieurs phases, étant caractérisé par la modification de la nature des porteurs de

charge dans chaque phase et par « cassures de pente » du gradient de potentiel, à chaque interface.

Il est admis que les obstacles devant le transport interphasique apparaissent dans les couches minces de deux côtés de l'interface et que dans ces couches limites existent des gradients de potentiel très importants. La turbulence locale dans les couches voisines à l'interface diminue la résistance de l'obstacle.

L'équation générale du transport interphasique est :

$$dE/dt = \Delta\Pi/\Sigma(1/\, k_i S) \tag{4.7}$$

dans laquelle :

– k_i – coefficient de transfert pour l'obstacle (phase) i ;

– S – surface sur laquelle se fait le transport.

Le coefficient de transfert k_i est défini par l'équation :

$$k_i = (dE/dt)/S.\Delta\Pi_i \tag{4.8}$$

avec $\Delta\Pi_i$ – la chute de potentiel correspondant à la phase i.

4.3 Transfert thermique

4.3.1 Généralités

Les multiples procédés utilisés dans l'industrie sont très souvent le siège d'échange de chaleur, soit parce que c'est le but recherché (fours, coulée, échangeurs, thermoformage, induction, lits fluidisés, trempe, refroidissement), soit parce que ceux-ci interviennent d'une manière inévitable (chocs thermiques, pertes de chaleur, rayonnement). L'étude de phénomènes thermiques qui accompagnent la propagation de la chaleur et le calcul des valeurs du flux thermique représente l'objectif fondamental du *transfert thermique* (ou de la chaleur) ou *thermocinétique*. Cette partie importante de la physique traite aussi la description des mécanismes des modes de la propagation de la chaleur, conduisant à des relations établies soit théoriquement, soit sur la voie expérimentale entre le flux thermique transféré, les paramètres caractéristiques du système (propriétés

physiques, géométrie) et les conditions thermiques de son milieu environnant. Le transfert thermique est un processus complexe qui est réalisé par la superposition des trois modes fondamentaux : *conduction*, *convection* et *rayonnement*. Dans le cas où l'un de ces trois modes est déterminant, les effets des autres sont peu importants ; aussi ils peuvent être négligés, simplifiant considérablement l'analyse du cas concerné.

La *conduction thermique* est la transmission de la chaleur par vibration moléculaire, entre deux éléments dont les températures sont différentes au travers des éléments matériels qui les relient l'un à l'autre, sans qu'il y ait mouvement du milieu. Elle concerne spécialement les solides, mais aussi les liquides et les gaz pour lesquels elle est souvent négligeable par rapport à la convection ou au rayonnement. Les conditions générales définissant le déroulement du processus de conduction thermique se réfèrent à l'établissement des éléments suivants :

– le corps est homogène ou hétérogène ;

– le corps est isotrope ou anisotrope ;

– le corps contient ou pas de sources intérieures de chaleur ;

– le régime thermique est constant ou transitoire ;

– la propagation de la chaleur se fait de façon uni-, bi- ou tridirectionnelle.

C'est la *loi de Fourier* qui régit la conduction ; elle exprime la relation existant, en chaque point d'un corps, entre le flux thermique et le gradient de température ; le *flux de chaleur* transféré (relatif à la surface d'une paroi plane, cylindrique ou sphérique) par conduction dans une direction donnée est proportionnel au gradient de température dans cette direction. Ainsi la composante sur l'axe Ox du flux est telle que :

$$\Phi_x = -\lambda(\mathrm{d}T/\mathrm{d}x)S \qquad (4.9)$$

Dans cette expression, le coefficient de proportionnalité λ est une caractéristique physico-chimique du point matériel désignée sous le nom de *conductivité* ou *conductibilité thermique.*

Le signe (–) désigne que le flux de chaleur est positif quand le gradient thermique est négatif (il s'écoule du plus chaud vers le plus froid).

Le calcul intégral permet de généraliser la loi de Fourier à des corps de forme quelconque. Les valeurs de la conductivité thermique (propriété

d'un matériau à conduire la chaleur) vont de quelques centaines de W/m.K pour les métaux à 0,1-1 W/m.K pour les liquides et à 0,02 W/m.K pour les gaz. Les corps dont la conductivité est de l'ordre de 0,1 W/m.K (conductivité apparente) sont dits *isolants*.

La *convection* définit le transfert de chaleur dans un fluide (gaz ou liquide) dont les molécules sont en mouvement ; elle est donc étroitement liée à l'écoulement des fluides. Le transfert de chaleur par convection est caractérisé par quatre catégories de facteurs :

a)La nature du mouvement

Si les mouvements du fluide sont provoqués par les différences de densité qui existent entre deux éléments de volume contigus du fluide, ces différences étant provoquées par les différences de température, alors il y a interaction entre le processus d'écoulement et celui thermique, la réunion de ces deux phénomènes constituant ce qui s'appelle la *convection naturelle ou libre*. L'effet d'une action mécanique extérieure qui provoque l'écoulement du fluide (pompe, ventilateur) définit un mouvement forcé, tandis que le transfert de chaleur entre paroi et fluide exprime la *convection forcée*.

b)Le régime d'écoulement

En fonction du critère de Reynolds, on observe les processus de transfert suivants :

– convection en régime laminaire, quand $0 < \mathrm{Re} < 2\,300$;

– convection en régime transitoire, quand $2\,300 < \mathrm{Re} < 10\,000$;

– convection en régime turbulent, quand $10\,000 < \mathrm{Re}$.

Pour le régime laminaire la convection se fait essentiellement par conduction thermique ; l'apport du mouvement de fluide est très réduit. Dans le cas du régime turbulent la convection se produit par conduction thermique dans la couche limite et par transfert de masse et mélange dans la zone centrale de l'écoulement. Il est évident que la turbulence du fluide qui génère un transfert de masse confère à la convection turbulente une intensité plus grande qu'à la convection laminaire.

c)Les propriétés physiques du fluide

Le transfert de chaleur par convection est affecté spécialement par la

conductivité thermique, la chaleur spécifique, la diffusivité thermique, la densité et la viscosité dynamique, propriétés dépendant pour chaque fluide de la température et dans une moindre mesure de la pression.

d)La forme et les dimensions de la surface d'échange thermique

La géométrie de la surface d'échange (plane, cylindrique, nervurée) et l'orientation de celle-ci par rapport à la direction d'écoulement influencent les caractéristiques de la couche limite et créent des conditions spécifiques d'écoulement et de transfert de chaleur.

Les facteurs cités permettent l'établissement de certains critères de classification des processus de convection. On peut citer :

– pour le changement d'état :
  • convection sans changement d'état du fluide (monophasique) ;
  • convection avec changement d'état : condensation, ébullition.
– pour la nature du mouvement :
  • convection libre (naturelle) ;
  • convection forcée.
– pour le régime de l'écoulement :
  • convection en régime laminaire ;
  • convection en régime turbulente.
– pour la caractéristique géométrique de l'espace dans lequel se déroule la convection :
  • convection dans les espaces clos ;
  • convention dans les espaces ouverts.

Le transfert de chaleur d'un fluide à un autre fluide à travers une paroi solide est le phénomène le plus fréquemment rencontré dans l'industrie chimique ; il peut se produire sans changement de phase, les deux fluides restant dans le même état physique. Il peut également se produire avec un changement de phase, par exemple lors de la condensation d'une vapeur avec un liquide froid ou de l'évacuation d'un liquide à l'aide d'un gaz condensable ou non.

Le *rayonnement thermique* est l'émission par un corps d'ondes électromagnétiques qui sont les vecteurs de ce transfert de chaleur. Les ondes sont émises dans toutes les directions et appartiennent au domaine de l'infra-

rouge et du visible. Aucun support matériel n'est nécessaire pour leur propagation.

Dans de nombreux problèmes de transformation d'énergie thermique, les trois modes de transfert de chaleur coexisteront mais, généralement, au moins une des trois formes pourra être négligée, ce qui simplifiera le traitement mathématique de l'appareil de transfert. Il faut savoir, qu'aux températures ordinaires, le transport par rayonnement est négligeable, mais il peut devenir notable et prépondérant lorsque le niveau de température augmente.

En outre, on doit signaler que certains transferts thermiques sont accompagnés d'un transfert de matière entre deux phases. Le flux de chaleur transféré en présence d'un changement de phase dépend de la nature et des propriétés physico-chimiques des phases en présence. C'est le cas de l'ébullition, de la condensation, mais aussi des problèmes d'humidification, de séchage, de cristallisation, etc.

4.3.2 Échangeurs de chaleur

Le refroidissement et le chauffage nécessaire au bon fonctionnement de divers appareils et installations sont réalisés à l'aide d'*échangeurs* ou de systèmes de transfert thermique. On utilise aussi des échangeurs pour la récupération de l'énergie calorifique en fin d'opération industrielle (chaleur sensible des fumés, des produits sortant des fours, des vapeurs ou gaz sortant des turbines). Au sens général, le terme d'échangeur de chaleur s'applique à des appareils très divers. Beaucoup ont reçu des noms rappelant leur rôle dans une opération complexe : rôle fonctionnel (réchauffeur d'air, d'eau, vaporisateur, surchauffeur, resurchauffeur), rôle économique (économiseur, récupérateur).

Dans un échangeur de chaleur, la chaleur est transmise entre un fluide de service (eau, vapeur d'eau, fluide thermique) et un fluide procédé qui constitue le produit intéressant de la fabrication. Le même fluide peut conserver son état physique (liquide ou gazeux) ou se présenter successivement sous les deux phases (cas des condenseurs et des vaporiseurs). Dans tous les cas, un transfert de chaleur ne peut se produire qu'entre des corps portés à des températures différentes, et toujours du corps

chaud vers le corps froid ; le phénomène cesse lorsqu'il y a équilibre des températures. Dans tout appareil de ce type, on essaie de maximiser le transfert calorifique ; le principe d'un tel dispositif fait intervenir deux grandeurs qui conditionnent le résultat final : la différence de température entre les fluides et la surface de contact. Il existe de nombreuses dispositions relatives aux fluides et aux surfaces d'échange ; la solution adoptée dépend essentiellement du problème à résoudre et des gaz ou liquides mis en jeu, et se détermine par calcul. Dans la pratique deux cas généraux se produisent :

a) l'échangeur disponible étant connu (type, surface), on veut savoir s'il peut convenir pour fournir ou enlever un flux de chaleur déterminé à un fluide procédé dont on connaît le débit et les températures d'entrée et de sortie qui sont imposées. On calcule alors par un bilan thermique le débit de fluide de service qui permettra d'effectuer ce transfert à partir des températures d'entrée et de sortie de ce fluide (imposées dans la pratique si on utilise de l'eau de réseau). Il est alors possible de déterminer le coefficient de transfert thermique global K nécessaire. On vérifie ensuite que le coefficient K calculé à partir des relations de transferts thermiques (calculs entre autres des coefficients de convection) est bien supérieur à celui déterminé à partir des données générales sur les fluides et la surface totale de l'échangeur ;

b) on souhaite calculer l'échangeur qui permettra de fournir ou enlever à un fluide procédé un certain flux de chaleur (débit, températures d'entrée et de sortie connus du fluide procédé). On raisonne comme plus haut concernant le fluide de service et il devient alors possible de déterminer la surface d'échange nécessaire en estimant a priori un coefficient de transfert thermique global K. On vérifie alors aussi par des calculs si la valeur de K supposée est correcte.

Dans ces deux cas, si les solutions ne conviennent pas il faut reprendre les calculs depuis le début en modifiant les hypothèses jusqu'à obtenir une solution satisfaisante. Cette procédure itérative est actuellement réalisée par des programmes informatiques.

Une classification des échangeurs peut considérer plusieurs points de vue : d'après leur principe de fonctionnement, leur forme de construc-

tion, leur fonction, leurs applications, le mode d'écoulement des fluides, la nature des fluides qui les traversent, etc.

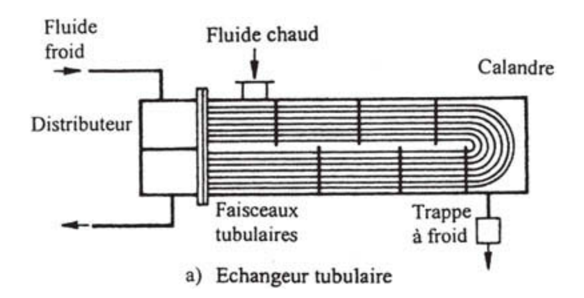
Le type le plus simple comprend un récipient (ou canalisation) dans lequel les deux fluides sont directement mélangés et atteignent la même température finale. Les réchauffeurs d'eau (injection de vapeur d'eau sous pression), les désurchauffeurs industriels et les condenseurs à injection sont des exemples de tels appareils appelés *échangeurs à contact direct*.

En principe, pour les échangeurs les plus répandus dans l'industrie, les *échangeurs à surface* (Figure 4.1), les fluides s'écoulent simultanément dans des espaces séparés par une paroi, ou cloison, à faible inertie thermique. Cette surface, métal ou un autre matériau, est traversée par le flux de chaleur qui est ainsi transmis d'un fluide à l'autre. L'expression échangeur de chaleur se rapporte le plus souvent à cette deuxième catégorie d'appareils. La construction des échangeurs à surface introduit deux grandes catégories : échangeurs tubulaires à corps cylindrique et échangeurs compacts, dans lesquels coexistent les trois modes d'écoulement relatif des fluides.

Les *échangeurs tubulaires* comprennent un distributeur, un corps de calandre (tube cylindrique de gros diamètre dans laquelle est placé le faisceau tubulaire) et une boîte de retour ou fond de calandre. Les surfaces d'échange peuvent atteindre plusieurs milliers de mètres carrés, les faisceaux tubulaires prenant des formes très diverses : faisceaux en épingle à cheveux (Figure 4.1 a), faisceaux constitués de tubes enroulés, etc. Il existe plusieurs solutions pour favoriser le transfert thermique :

– chicanage de la calandre : on place des cloisonnements sur le trajet du fluide pour éviter qu'il ne suive un chemin préférentiel. La turbulence créée améliore également le transfert ;
– cloisonnement pour la circulation dans les tubes ou dans la calandre : on obtient ainsi des échangeurs multipasses côté tubes ou côté calandre. On augmente ainsi les longueurs de circulation (donc la surface).

Ces échangeurs ne sont pas très intéressants pour les échanges thermiques entre deux liquides. Par contre ces échangeurs prennent tout leur intérêt pour des échanges vapeur-liquide. Les échangeurs tubulaires



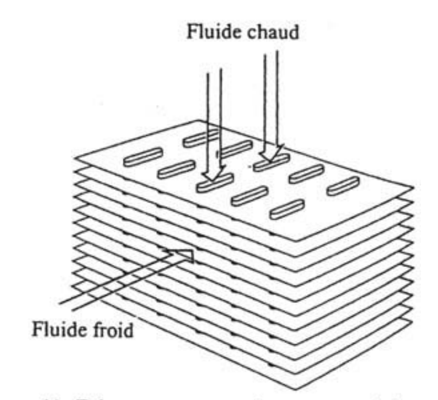


Figure 4.1 – Échangeurs de chaleur à la surface.

horizontaux sont utilisés comme condenseurs alors que les échangeurs tubulaires verticaux constituent des condenseurs-réfrigérants. Le choix du matériau dépend de l'utilisation :

– acier au carbone pour un usage courant ;
– laiton amirauté pour les appareils travaillant avec de l'eau de mer ;
– aciers alliés et graphite pour les produits corrosifs et les températures élevées ;
– aluminium et cuivre pour les très basses températures.

Les *échangeurs à plaques* sont constitués d'un empilement de plaques rainurées entre lesquelles circulent alternativement l'un ou l'autre liquide. Ils présentent l'avantage d'offrir des coefficients de transfert globaux élevés même avec des vitesses de liquide faibles grâce à une forte turbulence. Ils complètent donc bien les échangeurs tubulaires dans le cas d'échange liquide-liquide. Ils présentent de plus des surfaces d'échange élevées pour un encombrement minimal. Le démontage des plaques pour le nettoyage est également aisé. Par contre ils sont la cause de pertes de charges importantes ce qui augmente leur coût de fonctionnement. Ces échangeurs se présentent sous diverses formes :

– les échangeurs à plaques hélicoïdales ;
– les échangeurs à plaques planes (Figure 4.1 b) ;
– les échangeurs à plaques munies d'ailettes ;
– les échangeurs à tubes munis d'ailettes ;

Leur réalisation est beaucoup plus délicate et onéreuse que les échangeurs tubulaires, ainsi ils ne sont généralement utilisés que pour des échanges ne nécessitant pas en valeur absolue de très grandes surfaces d'échange.

Autres types d'échangeurs :

échangeurs polyblocs en graphite : le graphite a une grande inertie chimique et une excellente conductivité thermique. Ces échangeurs sont utiles dans le cas des liquides corrosifs qui passent dans des canaux usinés dans un bloc de graphite. Des élargissements sur certaines parties des canaux permettent de créer une turbulence favorable à l'échange thermique ;

épingle chauffante : on immerge un tube dans la masse à chauffer ou à refroidir. Le serpentin correspond à la même technique ;

double enveloppe : le fluide caloporteur circule dans la double paroi d'un réacteur pour chauffer ou refroidir son contenu ;

liebig : il correspond à une version simplifiée à un tube d'un échangeur tubulaire. Il est utilisé en position verticale et joue fréquemment le rôle de condenseur de sécurité au-dessus d'un réservoir contenant un liquide très volatil ou d'un condenseur total d'une colonne de rectification.

4.3.3 Calorifugeage

Il intervient quand des produits doivent être maintenus à une température supérieure ou inférieure à la température ambiante. On peut calorifuger soit des canalisations soit des appareils (échangeurs, réservoirs, colonne de rectification, fours…). Le calorifugeage des canalisations est notamment indispensable quand on véhicule de la vapeur d'eau, un liquide organique à température de fusion élevée ou une solution concentrée qui ne doit pas cristalliser avant l'arrivée dans une cuve.

On revêt l'appareil ou la tuyauterie avec de très mauvais conducteurs thermiques. Les matériaux alvéolaires (ils contiennent des alvéoles emprisonnant de l'air) conviennent très bien car la conduction dans l'air est très mauvaise et il y a de très nombreuses alvéoles. De même la convection peut difficilement s'établir dans les volumes très petits des alvéoles. Parmi les matériaux alvéolaires utilisés on peut citer la laine de verre, le polystyrène ou le polyuréthane expansé.

4.4 Transfert de matière

4.4.1 Généralités

Si dans un système, formé par un ou plusieurs composantes, la *concentration* varie d'un point à l'autre, il existe une tendance naturelle d'évolution vers un état d'équilibre. Ce phénomène, qui peut se produire en phase liquide comme en phase gazeuse, définit le *transfert de masse (matière)*. Les deux points entre lesquels se produit le transfert peuvent être situés dans une même phase ou dans deux phases distinctes. Le phénomène se produit jusqu'à ce que les concentrations entre les deux points considérés aient atteint les valeurs d'équilibre. Le mécanisme du transfert de masse, analogue au transfert thermique, s'appuie sur une loi élémentaire de la cinétique moléculaire qui explicite que le flux d'une entité transférée dans une direction x donnée est le produit de la *diffusivité* par un gradient de potentiel (potentiel de charge) d'une propriété volumique ; le moteur, dans le transfert de matière, est la variation spatiale de la concentration.

Lorsqu'on s'intéresse au transfert de matière, on doit distinguer deux cas, selon que le transfert se fait au sein d'une phase ou entre deux phases partiellement ou totalement immiscibles. En outre, chacune des phases peut être mobile ou immobile.

Une phase immobile ne signifie pas qu'il n'y a pas de mouvement d'ensemble des molécules, mais au niveau de la phase, le transport se fait uniquement par *diffusion moléculaire*, et il n'existe pas dans la phase de tourbillons provoquant – avec une dégradation d'énergie mécanique et de quantité de mouvement – le brassage d'agrégats de fluide ayant des compositions différentes. Par opposition, dans le cas d'une phase mobile, le transport par diffusion des constituants n'est pas dû uniquement à la diffusion moléculaire mais aussi à la *diffusion turbulente*.

La vitesse de transfert est donnée par la *loi de Fick* qui montre que le flux molaire de matière N_A qui diffuse dans un système isotherme et isobare, en unité de temps par l'unité de surface est proportionnelle au gradient de concentration. Pour la diffusion uni-diréctionnelle x, la *loi de Fick* s'exprime :

$$N_A = -D_{AB}.(dC_A/dx) \qquad (4.10)$$

avec C_A, la concentration molaire.

Le facteur de proportionnalité D_{AB} porte le nom de *coefficient de diffusion* (du corps A en B) et le signe – montre que la diffusion a lieu dans le sens où la concentration diminue. Lorsque le transfert de masse s'effectue avec turbulence, on admet qu'un coefficient de diffusion turbulente D_t s'ajoute au coefficient de difusibilité D, avec $D_t > D$. Par ailleurs, on a supposé que dans le système, la concentration de différents points soit indépendante du temps, c'est-à-dire que le transfert de masse se fait en régime *stationnaire* ou *permanent*.

L'échange de matière peut être réalisé :

– soit par le mélange « discontinu » des phases ;
– soit selon un mode semi-continu, une phase étant fixe et l'autre mobile ;
– soit, selon un mode continu, les phases circulant à contre-courant, co-courant ou à courants croisés.

Lorsque le transfert est réalisé en discontinu, on met en présence dans un appareil convenable une charge de la phase qui renferme le soluté et une

charge de la phase où doit pénétrer le soluté (solvant) ; on mélange intimement les deux phases, puis on les sépare. Afin de réaliser un transfert de matière en continu, on fait circuler sans interruption dans un appareil convenable (contacteur de phases) un courant de chacune des deux phases. On peut distinguer deux catégories d'appareils :

– ceux où l'échange s'obtient en plusieurs stades successifs, chacun d'eux permettant de réaliser le mélange et la séparation des phases. Dans l'une ou l'autre des deux phases, le titre en soluté ne se modifie qu'à chaque stade. Sa variation est donc graduelle. Chacun de ces stades constitue ce que l'on appelle un étage ou un plateau. À l'intérieur de l'échangeur, les étages sont matérialisés soit par une série d'unités distinctes comportant chacune un mélangeur et un séparateur, soit par des plateaux horizontaux disposés à l'intérieur d'une tour verticale. Lorsque les phases quittant un étage sont en équilibre de composition, l'étage est dit parfait ou idéal ;
– ceux où le transfert de matière s'effectue progressivement depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'appareil. Dans les deux phases, la variation du titre en soluté est continue. On dit que le transfert s'effectue par contact différentiel.

Les exemples typiques de transfert de matière sont :

– transfert de masse d'un gaz vers un liquide dans les opérations d'*absorption* et *humidification* ;
– transfert de matière d'un liquide à un gaz dans les opérations d'*humidification* et *distillation* ;
– transfert de substance d'un liquide vers un autre liquide dans l'opération d'*extraction* ;
– transfert de masse d'un fluide à un solide dans l'opération d'*adsorption*.

Toutes ces opérations se déroulent, généralement, dans des colonnes (ou tours) réalisées de façon à assurer un contact intime entre les deux phases concernées, afin de permettre la diffusion des constituants. Le débit de transfert de masse est directement dépendant de la surface interfaciale entre phases et de la nature et le degré de dispersion d'un fluide dans l'autre.

4.4.2 Colonnes (contacteurs)

Appareils utilisés dans l'industrie chimique afin de réaliser des opérations d'échange de matière entre les différentes parties homogènes (phases) d'un mélange hétérogène. Ils fonctionnent généralement avec deux phases (liquide-liquide, liquide-gaz) qui se déplacent à contre-courant, c'est-à-dire l'une dans le sens inverse de l'autre. Les colonnes (ou tours) sont employées pour la réalisation de certaines opérations comme la distillation, l'absorption, l'extraction par solvant, etc. c'est-à-dire dans toutes les opérations où il est nécessaire d'assurer un contact intime entre les deux phases concernées, afin de permettre la diffusion des constituants. La disposition verticale des colonnes permet d'utiliser la force de gravitation pour réaliser le mouvement de la phase la plus dense du haut vers le bas ; la hauteur peut varier de quelques mètres (tours de laboratoires et installations pilote) à plusieurs dizaines de mètres (raffinage du pétrole).

L'enveloppe constituant la colonne peut être une virole monobloc (une seule pièce, à partir généralement d'un diamètre de 1,5 m) ou formée par plusieurs tronçons assemblés par brides. Chaque colonne est munie d'un ou plusieurs orifices de visite (trou d'homme), et de différentes tubulures telles que : alimentation en gaz, sortie du gaz sec, injection de la phase liquide, élimination du liquide chargé, les tubulures de contrôle et régulation. Le débit de transfert de masse est directement dépendant de la surface interfaciale entre phases et de la nature et le degré de dispersion d'un fluide dans l'autre. Trois catégories de principes d'opération sont à la base de la conception de l'équipement :

– le mode d'écoulement des fluides : contre-courant, co-courant et croisé ;

– le mécanisme de transfert : différentiel ou intégral ;

– la phase continue : gaz ou liquide.

Le fonctionnement se fait le plus souvent en continu et en régime stationnaire, c'est-à-dire que la colonne est alimentée par des phases liquide et gazeuse dont les débits et compositions sont constants. Chaque type de contacteur possède ses avantages et ses inconvénients qui le destinent à une utilisation ciblée. Le classement des colonnes se fait selon quatre

types principaux, lesquels peuvent, par la suite, se combiner dans une grande variété afin d'obtenir le résultat recherché (Figure 4.2).

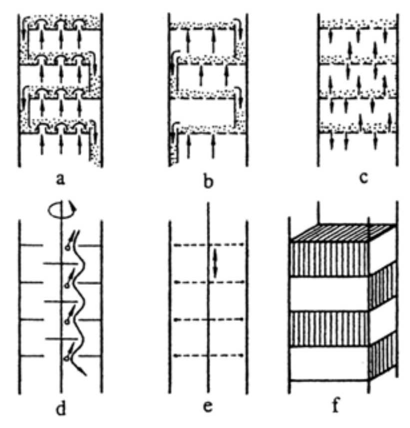


Figure 4.2 – Différents types de colonne de séparation (contacteurs) : a) plateaux à calottes ; b) plateaux perforés ; c) turbogrid ; d) à disques ; e) à pulsation ; f) à garnissage régulier (ruissellement).

■ Colonnes à pulvérisation

Cet appareil, le plus simple contacteur liquide – gaz, est une colonne dans lequel le liquide est injecté par un dispositif de pulvérisation (buses) au sommet et la phase gazeuse se déplace de bas en haut. La pulvérisation du liquide permet une augmentation de la surface de contact entre les deux phases, alors que le temps de contact caractérise l'intensité du transfert de masse. La résistance opposée au processus de transfert est réduite par le mouvement de rotation des gouttes de liquide. Les avantages essentiels de ce type de tours sont la simplicité relative de construction et de très faibles pertes de charge, raison pour laquelle on l'utilise dans les phénomènes contrôlés par la résistance au transfert en phase gazeuse. Toutefois, les phénomènes d'entraînement de la phase liquide peuvent être importants, ce qui provoque en général une perte de liquide, et oblige à utiliser des appareils de récupération.

■ Colonnes à barbotage

Cette colonne est remplie de liquide dans lequel est dispersée, sous forme de bulles fines, la phase gazeuse. Le transfert a lieu pendant le déplacement des bulles vers la surface du liquide. Elle est utilisée pour les processus contrôlés par la résistance en phase liquide.

■ Colonnes à plateaux

Très répandues dans les applications industrielles, elles permettent la combinaison des mécanismes de transfert rencontrés dans les colonnes précédentes. Le liquide circule par gravité de haut en bas tandis que le gaz est injecté à contre-courant. Le passage du gaz se fait de plateau en plateau par des orifices dont la taille et la forme peuvent être très variables. Le liquide descend de plateau en plateau par des déversoirs situés le long de la paroi de la colonne. Le transfert de masse entre phases a lieu au moment de la formation des bulles et durant leur ascension dans la couche de liquide. Très efficaces, étant donné la grande surface de contact interphasique rapportée à l'unité de volume de colonne.

■ Colonnes à garnissage

En principe, il s'agit d'une colonne prévue d'un plateau support et remplie de garnissage de types très divers, en acier, en plastique ou en céramique, capables d'assurer un contact intime entre les deux phases. Le liquide est distribué en tête de colonne le plus uniformément possible. Le gaz est introduit sous le support et circule à contre-courant. Ce type d'appareil peut être utilisé pour les systèmes gaz – liquide où chacune des résistances contrôle le processus de transfert ou les deux résistances sont importantes.

Certaines colonnes reçoivent une dénomination particulière en fonction du type d'opération qui y est réalisé : colonne de fractionnement, colonne de rectification, colonne de concentration.

4.5 Transport et manipulation des fluides

4.5.1 Notions de mécanique des fluides

■ Définitions

En mécanique, on appelle *fluide* un milieu considéré comme continu – à l'échelle macroscopique -, sans rigidité, pouvant subir de grandes déformations non élastiques sous l'action de forces qui peuvent être très faibles. Il n'a pas de forme propre – il prend la forme du récipient qui le contient – et il présente la propriété caractéristique de pouvoir s'écouler. Parmi les substances qui répondent à cette définition on trouve deux types de fluides :

– les *liquides*, très peu compressibles, assez denses, qui occupent le fond des récipients où ils sont placés et présentent une surface supérieure généralement plane quand elle est libre. Exemples types, à 20 °C : l'eau, l'alcool, l'huile, le vin, le sang, l'essence, etc. ;

– les *gaz* et les vapeurs, très compressibles et indéfiniment expansibles, qui occupent tout le volume qui leur est offert. Citons comme exemple : l'air, la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, etc.

Le *fluide idéal* (appelé encore *fluide parfait* ou *fluide d'Euler*) est un fluide considéré comme homogène, continu, déformable sans résistance (viscosité nulle) lorsque la déformation a lieu à vitesse finie, et incompressible ; le *fluide réel* est défini comme un milieu homogène, continu, qui oppose une résistance à la déformation. Tous les fluides réels ont une viscosité finie, mise en évidence par les phénomènes de frottement.

Il existe différents types de fluides et de comportements différents de l'écoulement de ceux-ci. L'écoulement se produit lorsqu'une force externe, ou une tension, agit sur le fluide. Si l'écoulement commence dès l'application de la force extérieure, comme c'est le cas pour les fluides les plus courants (eau, alcool, etc.) on dit que le fluide est *newtonien* du nom de Newton qui, le premier, formula une théorie quantitative de la viscosité. D'autres types de fluides nécessitent l'application d'une intensité minimale de force avant que leur écoulement commence. De tels fluides

sont dits *non newtonien* et leur type d'écoulement est appelé écoulement plastique.

Il s'agit de faire circuler les fluides dans des conduites et dans les appareils, de prévoir les pertes de charge correspondantes et de choisir le type de pompe le mieux adapté. Les fluides rencontrés dans les opérations chimiques sont très divers : fluides normaux ou au contraire non newtoniens comme par exemple les polymères fondus ; milieux diphysiques constitués de fluides non miscibles où de dispersions de bulles, de gouttes ou de grain ; gaz qu'il faut comprimer et détendre, ou faire circuler sous très basse pression (séparation des isotopes par diffusion gazeuse). De plus, ces fluides présentent souvent une agressivité chimique qui nécessite l'usage de matériaux de construction résistant à la corrosion.

■ Écoulement des fluides

L'écoulement d'un fluide est le mouvement du fluide comme continuum. Un fluide s'écoule, tandis qu'un solide se déplace en bloc. L'écoulement est caractérisé par un *champ de vitesse*, par la pression et par certaines propriétés de ce fluide telles que la *densité* et la *viscosité* ; cette dernière est d'une importance particulière dans l'étude des écoulements. L'écoulement d'un fluide réel est dit *laminaire* s'il se déplace en formant des lames ou *couches* entre lesquelles il n'y a pas de mélange. L'écoulement désordonné d'un fluide réel est dit *turbulent* s'il se déplace en formant des bouffées ou *tourbillons* de tailles différentes accompagnés d'un mélange ou brassage intensif des particules fluides. La vitesse et la pression en un point fixe présentent des fluctuations aléatoires autour d'une valeur moyenne. Un écoulement est dit *permanent* ou *stationnaire* lorsque les grandeurs caractéristiques du fluide (densité) et de l'écoulement (pression, vitesse), sont constantes dans le temps. Ainsi, la vitesse est indépendante par rapport au temps, mais elle peut varier d'un point à l'autre dans l'espace. En un point fixe, il n'y a pas de changement de vitesse dans le temps. L'écoulement turbulent, lui-même non permanent, peut être permanent en moyenne. La plupart des problèmes d'écoulement des fluides dans l'industrie concernent l'écoulement permanent. Un écoulement est dit *uniforme* si l'accélération convective est nulle ; la vitesse ne dépend donc pas de la position dans l'espace. Par

conséquent, dans un écoulement uniforme, les vecteurs vitesse sont parallèles en tout point. L'écoulement de liquides sous pression le long des conduites de diamètre constant est uniforme qu'il soit permanent ou non. Un écoulement qui se produit dans une conduite dont la section varie lentement peut être étudié approximativement en supposant que la vitesse est perpendiculaire à la section droite et uniforme dans cette section. La vitesse ne dépend donc que d'une seule dimension, l'abscisse curviligne de l'axe de la conduite, d'où le nom d'écoulement *unidimensionnel*. L'écoulement le plus général dépend des trois variables spatiales, x, y, z ; on l'appelle alors écoulement *tridimensionnel*. Il existe des cas particuliers où les variables sont ramenées à deux ; on l'appelle alors écoulement *bidimensionnel* ou plan.

■ Viscosité

Lorsque des fluides sont mis en mouvement, des forces de frottement internes s'opposent à leur mouvement. Cette résistance interne à l'écoulement est appelée la viscosité du fluide. Dans les *liquides*, elle résulte de forces de cohésion intermoléculaires qui s'apposent à toute force appliquée de l'extérieur, alors que dans les gaz c'est le mouvement des molécules entre des portions du gaz se déplaçant à des vitesses différentes qui est responsable de la résistance à l'écoulement. Les théories sur lesquelles on a basé la mesure quantitative de la viscosité correspondent à un fluide s'écoulant de façon laminaire. *Newton* donna la formule permettant de calculer l'amplitude de la force de frottement interne dans un liquide en mouvement. Cette force est le produit de la surface du liquide, du gradient de vitesse et d'une constante caractéristique de chaque liquide appelée *coefficient de viscosité dynamique*, ce qui s'écrit :

$$F_f = -\,\mu S(dw/dx) \tag{4.11}$$

Pour s'affranchir de l'aire du plan considéré et ramener ainsi les forces à l'unité de surface, on définit la contrainte tangentielle de cisaillement par le rapport :

$$\tau = F_f/S = -\,\mu(dw/dx) \tag{4.12}$$

où la direction Ox est perpendiculaire à la vitesse. Le signe – traduit la diminution de la vitesse quand on s'éloigne de l'élément de surface

considéré. Cette relation est connue sous le nom de *loi de Newton*. Un fluide est visqueux si l'effort qui le déforme dépend de la vitesse de déformation et croit avec elle. Cette propriété se superpose à l'élasticité. Dans de nombreux problèmes, la viscosité dynamique est associée à la masse volumique sous la forme $\nu = \mu/\rho$; ce quotient le nom de *viscosité cinématique.* L'inverse de la viscosité dynamique désigne la *fluidité*. La viscosité conduit à distinguer deux catégories de fluides :

– les *fluides newtoniens* qui satisfont la loi de Newton. La viscosité d'un tel fluide ne dépend que de sa nature et de sa température ;
– les *fluides non newtoniens* pour lesquels la viscosité dépend du gradient de vitesse. L'étude de ces fluides fait l'objet de la *rhéologie*.

Dans la plupart des cas, il suffit de comparer la viscosité des fluides plutôt que de mesurer réellement un coefficient de viscosité. On utilise pour cela des viscosimètres. Ils sont basés sur la vitesse d'écoulement dans un tube étroit ou au travers d'un orifice, ou bien sur la vitesse de chute d'un objet dans un liquide, ou encore sur la résistance d'un liquide à un objet mis en rotation dans un liquide. D'une façon générale la viscosité est très sensible avec la température ; ainsi la viscosité d'un liquide diminue lorsqu'il y a élévation de température (frottements plus faibles suite à une augmentation des distances intermoléculaires) et il est important de connaître la viscosité et sa variation avec la température afin de déterminer, par exemple pour une huile, son aptitude à répondre aux exigences de la lubrification ; dans les huiles lubrifiantes pour l'automobile on recherche des formulations dans lesquelles la viscosité varie peu avec la température (huiles multigrades). Pour les *gaz*, la viscosité croit avec la température, car l'augmentation de température entraîne également une augmentation de la vitesse des molécules et par conséquent le taux de collision.

■ Perte de charge

L'écoulement des fluides réels s'accompagne toujours de *pertes d'énergie* (Δp_f) le terme « *perte de charge* » étant ainsi introduit afin d'exprimer de façon globale la chute de pression entre l'entrée et la sortie d'une même conduite. On considère deux types de perte de charge correspondant tous deux à une dissipation irréversible d'énergie, transformée en chaleur.

La chute de pression attribuée aux seuls frottements visqueux au sein du fluide et contre la paroi solide définit une *perte de charge linéaire* ou régulière ; elle est fonction de la longueur de la conduite. Pour un écoulement avec variation brusque de vitesse due à une variation locale de géométrie dans la conduite (vannes, coudes, tés, appareils de mesure, etc.) on détermine la *perte de charge singulière* à partir de la variation de la quantité de mouvement.

Une bonne connaissance des pertes de charge est l'une des conditions fréquemment nécessaires au dimensionnement correct d'une installation hydraulique, de manière à assurer son bon fonctionnement. Pour un écoulement complètement développé, des travaux expérimentaux ont montré que la perte de charge, dans une conduite de longueur L et diamètre d, peut s'exprimer sous la forme :

$$\Delta p_f = \lambda(L/d)(w^2/2)\rho \qquad (4.13)$$

avec λ *coefficient de frottement de Darcy*. Cette relation où w est la vitesse du fluide et ρ sa masse volumique, dite *équation de Fanning-Darcy*, s'emploie pour le calcul de Δp_f par frottement, en régime laminaire et turbulent, dans les conduites.

En écoulement laminaire $\lambda = 64/Re$ (Re – nombre de Reynolds) ne dépend pas de la rugosité, ce résultat, vérifié par des données expérimentales, s'explique par le fait que la viscosité du fluide annule l'effet des rugosités de la paroi. En écoulement turbulent, plusieurs formules empiriques existent, mais afin d'éviter des calculs très complexes, on utilise un *diagramme logarithmique* établi pour des canalisations industrielles dont le plus connu est celui de *Moody*.

4.5.2 Dispositifs de transport des fluides

■ Compresseurs

On désigne par *compresseur* les machines qui comprime un fluide dont la pression de sortie – pression aval – est supérieure à la pression atmosphérique, et par *pompes à vide* les machines dont la pression de sortie est égale à la pression atmosphérique. La distinction ne porte en fait que sur la pression qui intéresse l'utilisation car dans tous les cas, la pression aval

est supérieure à la pression amont. Selon qu'ils emploient toujours le même fluide, en le soumettant à des compressions et des décompressions successives (surtout dans les installations frigorifiques), ou qu'ils doivent fournir un jet continu de fluide à une pression donnée (par exemple air comprimé), on peut avoir des compresseurs à *cycle fermé* et des compresseurs à *cycle ouvert*. D'après leur fonction mécanique, on peut distinguer des compresseurs alternatifs et des compresseurs rotatifs. Dans les *compresseurs alternatifs*, le fluide est aspiré dans un cylindre dans lequel il est comprimé par un piston qui est déplacé par un système bielle-manivelle transformant le mouvement de rotation de l'arbre moteur en un mouvement de translation alterné. Les *compresseurs rotatifs* peuvent créer des chambres à volume variable en utilisant les capsulismes, ou bien ils peuvent être du type centrifuge ou du type axial. Dans les *compresseurs centrifuges*, l'organe tournant est un disque pourvu des palettes fixes, droites ou courbes, qui impriment au fluide (qui pénètre au centre), un mouvement radial vers l'extérieur ; l'énergie cinétique correspondante est transformée en énergie de pression en faisant parcourir au fluide des conduits ayant une section croissante. Dans les *compresseurs axiaux*, le courant du fluide se déplace dans la direction axiale en raison de l'action des palettes ayant un profil aérodynamique, portées par un tambour tournant ou fixées à la caisse. L'ensemble d'un compresseur et de son moteur d'entraînement (électrique, diesel ou à explosion) est un *moto-compresseur*. Si le compresseur est monté sur le même arbre qu'une turbine, il devient alors un *turbocompresseur*. En première approximation, un compresseur à piston couvre le domaine des faibles débits refoulés à des pressions élevées, le compresseur rotatif refoule des débits un peu plus élevés mais sous des pressions modérées, alors que le turbocompresseur est à même de refouler des débits moyens ou très élevés avec des rapports de compression allant des plus faibles aux plus élevés. La frontière entre les compresseurs à piston et les turbocompresseurs se situe approximativement vers des débits de 10^4 m^3/h (puissance d'entraînement supérieure à 1-5 MW) (Figure 4.3) Puisqu'on peut utiliser l'augmentation de la pression comme source d'énergie cinétique, indépendamment de l'augmentation de la température, l'emploi des compresseurs peut être étendu à de nombreux secteurs de la technique ; dans l'industrie chimique, les applications possibles et les différents

fluides employés sont répertoriés : air, azote, méthane, chlore, éthylène, vapeur d'eau, fluides frigorifiques.

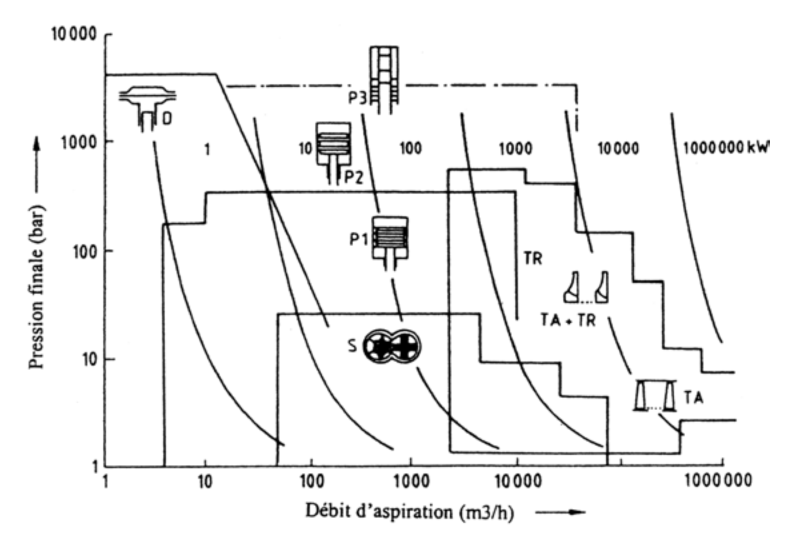


Figure 4.3 – Domaines d'applications de différents types de compresseurs – D : compresseur à membrane ; P_1 : compresseurs à piston exempts d'huile ; P2 : compresseur à piston à cylindres lubrifiés ; P3 : compresseurs à piston à très haute pression ; S : compresseurs à vis ; TA : turbocompresseurs axiaux ; TR : turbocompresseurs radiaux.

■ Pompes

On appelle *pompes* les machines qui réalisent l'écoulement d'un liquide en utilisant une certaine quantité d'énergie mécanique fournie par un moteur. Cette dépense d'énergie est nécessaire parce que l'écoulement a lieu dans le sens des pressions croissantes ; la pompe doit, par conséquent, vaincre une certaine résistance dont la nature varie suivant l'utilisation de l'appareil. Dans tous les cas, la résistance à l'écoulement se trouve accrue par suite des *pertes de charge* subies par le liquide dans les

conduites, particulièrement lorsque celles-ci comportent des changements de direction ou de section. En exceptant les pompes manuelles, destinées à fonctionner pendant de courtes périodes, une pompe est entraînée par une source de puissance. On rencontre la motopompe, la turbopompe ou l'électropompe, suivant que l'entraînement a lieu à partir d'un moteur à pistons, d'une roue de turbine ou d'un moteur électrique. On doit préciser chaque fois la notion de roue de turbine, car dans le langage courant, le terme turbine désigne la plupart du temps une installation complète. La fonction essentielle de ces appareils n'est pas tant de mettre les fluides en mouvement que de leur fournir de l'énergie, laquelle est ensuite utilisée pour augmenter la pression ou la vitesse ou encore accroître l'énergie de situation (en élevant le fluide). Les pompes communiquent au fluide soit principalement de l'énergie potentielle par l'accroissement de la pression en aval, soit principalement de l'énergie cinétique par la mise en mouvement du fluide avec apparition d'un débit d'écoulement analogue au courant électrique.

Pour un trajet déterminé, l'énergie spécifique de pompage, W peut se déterminer à l'aide de l'équation *de Bernoulli* ; elle a pour effet :

– l'élévation du fluide de la hauteur Z_1 à la hauteur Z_2, donc une augmentation de l'énergie potentielle ;
– l'accroissement de l'énergie cinétique, en imprimant au fluide une vitesse $w_2 > w_1$;
– la réalisation d'une pression $p_2 > p_1$;
– l'accroissement de l'enthalpie du fluide $h_2 > h_1$;
– la compensation des forces de frottement le long de la canalisation.

Ces effets apparaissent, dans la plupart des cas, simultanément. La détermination des dimensions d'une pompe et de la puissance qu'elle absorbe exige la connaissance de toutes les grandeurs qui interviennent dans la définition des conditions de fonctionnement. Parmi ces données figurent, en premier lieu, le débit de liquide G (qu'on peut désigner aussi par G_m, ou par G_v, si l'on veut préciser qu'il s'agit d'un débit-masse ou d'un débit-volume) et la hauteur d'élévation totale Z_t. Cette dernière grandeur est la somme de deux termes correspondant l'un à l'aspiration, l'autre au refoulement.

L'énergie requise pour faire fonctionner ces machines dépend donc des nombreux facteurs rencontrés dans l'étude des écoulements ; ce sont, rappelons-le :

– les propriétés du fluide : masse volumique, viscosité, compressibilité, etc. ;
– les caractéristiques de l'installation : longueur, diamètre, rugosité, singularités, étanchéité, etc. ;
– les caractéristiques de l'écoulement : vitesse, débit, hauteur d'élévation, pression, etc.

La conception et la réalisation des pompes industrielles présentent une grande diversité car, pratiquement, on peut pomper des fluides dans une gamme complète de températures entre – 250 °C et + 1 000 °C. D'une manière générale, les différents types de pompes peuvent être divisés en deux classes : les *pompes volumétriques* et les *pompes centrifuges*.

Ces dernières appelées aussi *turbopompes* ou *pompes hydrodynamiques* constituent, et de loin, la catégorie de pompes la plus largement employée

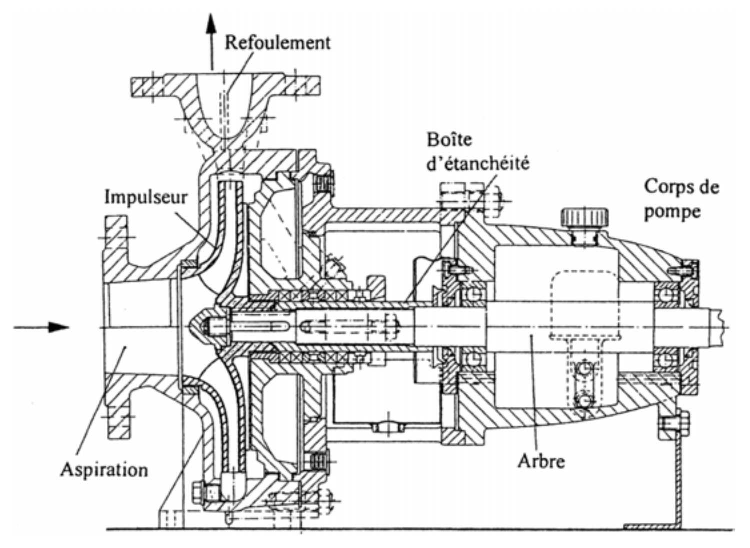


Figure 4.4 – Coupe d'une pompe centrifuge monocellulaire.

dans l'industrie. Les pompes centrifuges sont de construction très simple : en version de base, elles sont essentiellement constituées d'une pièce en rotation – le *rotor* appelé aussi roue ou hélice suivant le cas – qui tourne dans un carter appelé corps de pompe (Figure 4.4). Une certaine vitesse est ainsi communiquée au fluide. Lorsque l'augmentation de la pression motrice est recherchée, un divergent en forme de spirale récupère le fluide et convertit une grande partie de la vitesse en pression. On différencie les pompes hydrodynamiques entre les *pompes centrifuges (radiales)*, *hélico-centrifuges* et à *hélice* (ou *axiales*). La différence porte essentiellement sur la direction de la vitesse communiquée au fluide, et par conséquent sur la forme du rotor.

4.6 Nombres caractéristiques (NC)

Les *nombres caractéristiques*, encore appelés *grandeurs* ou *produits sans dimension*, sont des rapports adimensionnels de groupements de grandeurs physiques (forces, vitesses, énergies, temps, etc.). L'utilisation des NC permet une simplification de l'écriture de la loi du phénomène étudié et, dans certains cas, cette simplification donne des indications suffisantes pour prévoir la loi du phénomène. Cependant, quand la forme de la loi est trouvée, rien ne prouve l'existence de la loi physique correspondante. Seule l'expérience peut en donner la preuve mais, si la loi existe, elle ne peut avoir que cette forme. L'étude expérimentale d'un phénomène est également facilitée par l'utilisation systématique des nombres caractéristiques à la représentation des résultats. Des expériences réalisées dans des conditions très différentes pourront se comparer plus facilement et, pour diminuer le prix de revient, les lois expérimentales pourront s'étudier sur des maquettes à l'échelle réduite. Les champs d'application les plus importants des nombres caractéristiques sont la dynamique des fluides, la théorie des turbomachines, la transmission de la chaleur et la magnétohydrodynamique.

On peut diviser les nombres caractéristiques en deux classes. La première classe comprend tous les nombres qui résultent de la combinaison de grandeurs indiquant les propriétés du milieu, par exemple des coefficients de viscosité, de conduction, de diffusion, des chaleurs massiques,

etc. Les nombres de cette classe sont donc des propriétés d'état dont les valeurs numériques peuvent être déterminées pour chaque milieu fluide en fonction des paramètres d'état (par exemple la température et la pression si le milieu et homogène isotrope et de variance 2). La seconde classe comprend tous les autres nombres caractéristiques dont la valeur dépend, pour un milieu donné, non seulement de l'état thermodynamique, mais aussi des conditions de similitude géométrique, cinématiques et dynamiques. On peut aussi y introduire une distinction entre les nombres caractéristiques qui expriment l'importance relative d'une grandeur par rapport à une autre de même dimension et ceux qui résultent de la présentation adimensionnelle des grandeurs physiques (par exemple le coefficient de perte de charge linéaire λ, qui est une expression adimensionnelle de la perte de pression motrice par unité de longueur de la conduite).

Portant souvent le nom du chercheur qui les a introduits, les nombres caractéristiques les plus utilisés en génie chimique sont :

en transfert thermique : nombre de Nusselt, Nu ; nombre de Péclet (thermique), Pe_{th} ; nombre de Stanton, St_m ; nombre de Grashof, Gr ;

en transfert de masse : Nombre de Sherwood, Sh ; nombre de Péclet (massique), Pe_m ; nombre de Stanton (massique), St_m ;

en mécanique des fluides : nombre de Reynolds, Re ; nombre d'Archimède, Ar ; nombre de Froude, Fr ;

en transfert simultané : Nombre de Prandtl, Pr ; nombre de Schmidt, Sc ; Nombre de Lewis, Le.

5 • SÉDIMENTATION ET DÉCANTATION

5.1 Généralités

5.1.1 Définitions

Processus fondamental du génie chimique, la *sédimentation* consiste dans le dépôt des particules solides en suspension dans les fluides (liquides et gaz), sous l'effet d'un champ de forces qui peut être gravimétrique, centrifuge ou électrique.

La *décantation* (également appelée *précipitation*) est une opération unitaire, parmi les techniques de séparation liquide-solide fondées sur le phénomène de sédimentation, ayant pour but de séparer les particules en suspension dans un liquide, par dépôt sous l'action de leur poids (décantation *gravimétrique*) ou de la force centrifuge (décantation *centrifuge*).

Cette opération permet par exemple d'obtenir une boue concentrée à partir d'une suspension initiale diluée (*épaississement*) ou au contraire un liquide clair à partir d'une suspension peu concentrée en particules solides (*clarification*).

Le système constitué par une phase quelconque dispersée dans une phase fluide s'appelle *suspension* ou *pulpe* si la phase dispersée est un solide, *émulsion* si c'est un liquide dans un autre liquide. Le fluide dans lequel se fait la dispersion est appelé la *phase continue*.

S'il s'agit d'une émulsion de deux liquides, on peut théoriquement obtenir la séparation complète des deux phases ; il s'agit alors de séparation par décantation en phase lourde et en phase légère.

Dans la pratique industrielle, on utilise généralement d'autres termes pour certains problèmes particuliers :

– La *classification hydraulique*, souvent plus efficace qu'une sédimentation classique si la vitesse du fluide est suffisante, consiste à introduire la suspension initiale par un ajutage latéral. La masse de fluide présente alors un déplacement horizontal continu d'une extrémité à l'autre de l'appareil ; les particules plus légères dont la vitesse de chute est plus faible sont entraînées plus loin que les espèces denses et une séparation par densité décroissante s'établit dans la partie inférieure, dans le sens horizontal.
– Une variante de ce dernier procédé est l'*élutriation*, dans laquelle on sépare des espèces chimiques différentes présentant des vitesses de sédimentation bien distinctes. Le fluide porteur, introduit à la base d'un premier séparateur, dépose l'espèce la plus lourde tout en entraînant vers un second appareil, par l'intermédiaire d'un trop plein, les composants moins denses qui sont recueillis ensuite. C'est en somme une sédimentation en *cascade*.
– La *flottaison* permet la séparation de deux ou plusieurs phases solides, grâce à des différences de propriétés de surface des phases présentes.

Parmi les domaines d'utilisation de la décantation, on cite :

– la production d'eau potable ;
– le traitement des effluents avant rejet ;
– le recyclage des eaux industrielles dans les industries chimiques et minières ;
– l'hydrométallurgie.

5.1.2 Principe de la décantation

Le phénomène de sédimentation peut se manifester différemment selon la concentration de la suspension, les caractéristiques propres des particules et les interactions possibles entre elles.

On distingue deux types de matière décantable :

– les *particules grenues*, qui se sédimentent indépendamment les unes des autres, avec une vitesse de chute constante ;

– les *particules plus ou moins floculées*, qui résultent d'une agglomération naturelle ou provoquée des matières colloïdales en suspension.

À faible teneur, ces particules dispersées décantent comme si elles étaient seules, mais leur vitesse de chute augmentera au fur et à mesure que leurs dimensions vont se développer, par suite de leurs rencontres avec des particules plus fines : c'est la *décantation diffuse*, à l'origine d'une clarification graduelle de la suspension.

Pour des concentrations plus élevées, l'abondance des particules « floculeuses » crée une sédimentation d'ensemble freinée, caractérisée par une interface nettement marquée entre la masse boueuse et le liquide surnageant : c'est la *décantation freinée* dite encore *en piston*.

Enfin, le *temps de séjour* dans le bassin de sédimentation est un paramètre qu'il convient de prendre en considération impérativement.

5.1.3 Facteurs régissant la séparation

De nombreux facteurs influencent la décantation; parmi les plus importants, citons :

– la suspension : concentration de la phase solide (rapport solide/liquide), débit, température, durée de formation;
– la phase liquide : nature, densité, viscosité, concentration en électrolytes;
– la phase solide : nature (solubilité), densité, granulométrie, structure (grains, fibres, colloïdes), tendance à l'agglomération;
– l'opération de décantation : vitesse et courbe de sédimentation, durée de la sédimentation, type d'appareil, mode de fonctionnement, adjuvants;
– les produits résultés : concentration de la phase liquide dans le sédiment, concentration de la phase solide dans la surverse.

5.2 Vitesse de sédimentation

Dans le cas d'une suspension diluée (concentration en volume des solides en suspension inférieure à 0,5 %), on considère que chaque particule est suffisamment éloignée de sa voisine, et que par conséquent chacune d'entre elles sédimente comme une particule isolée.

Une seule particule de phase solide dispersée dans un liquide immobile est soumise, d'une part à la force de la pesanteur, d'autre part à la poussée d'Archimède qui lui est opposée.

Si sa masse volumique est différente de celle du liquide, ces deux forces sont aussi différentes, et la particule se déplace par rapport au fluide avec une certaine vitesse w_o que l'on appelle *vitesse de sédimentation*. Cette vitesse, nulle au départ, augmente rapidement puisque, la force résultant de la différence entre la pesanteur et la poussée d'Archimède étant constante, le mouvement est uniformément accéléré. Mais une troisième force apparaît rapidement : c'est la résistance que le fluide oppose au mouvement de la particule du fait de sa viscosité. Cette force croît approximativement avec le carré de la vitesse. Il arrive donc un moment ou cette troisième force équilibre la résultante des deux autres : la vitesse de sédimentation devient alors constante. En pratique, cette limite est atteinte très rapidement pour les fines particules qui seules nous intéressent ici. La vitesse atteinte s'appelle *vitesse limite de chute* d'une particule (appelée aussi *vitesse terminale* ou encore *critique*). En appelant ρ_s et ρ_l les masses volumiques respectives du solide et du liquide et d_p le diamètre de la particule, la condition d'équilibre s'écrit :

$$\frac{1}{6}\pi g d_p^3(\rho_s - \rho_l) = \frac{1}{4}\,\frac{\xi w_0^2}{2}\rho_l \pi d_p^2 \qquad (5.1)$$

où ξ est le coefficient de résistance.

Cette relation permet de calculer w_o :

$$w_o = \left[\frac{4 g d_p(\rho_s - \rho_l)}{3\xi\rho_l}\right]^{1/2} \qquad (5.2)$$

à condition de connaître ξ qui dépend toujours du nombre de Reynolds, défini par ailleurs par :

$$Re = \frac{\rho_l w_o d_p}{\mu}$$

On aboutit donc à une relation implicite dans laquelle ξ dépend de w_o par l'intermédiaire de *Re*. Il est cependant possible de déterminer le

régime d'écoulement à partir du poids apparent qui est à l'origine du mouvement, le véritable moteur étant la différence ($\rho_s - \rho_l$) des masses volumiques.

On introduit alors un nombre adimensionnel indépendant de la vitesse appelé *nombre d'Archimède* :

$$Ar = \frac{d_p^3 g(\rho_s - \rho_l)\rho_l}{\mu^2} \tag{5.3}$$

Ce nombre traduit le rapport entre les forces de gravité et les forces de frottement visqueux; à partir de sa valeur, qui définit un régime de chute, on déduit le nombre de Reynolds et par suite w_o. Les différents domaines sont les suivants :

Pour $Ar < 30$, $Re = Ar/18$ (5.4)

Ce domaine est celui des faibles valeurs de Re, pour lesquelles $\xi = 24/Re$. En portant cette valeur de ξ dans la relation (5.2) et en remplaçant Re par son expression fonction de w_o, on exprime la vitesse de chute libre sous la forme proposée par la *loi de Stokes* :

$$w_o = \frac{d_p^2 g(\rho_s - \rho_l)}{18\mu} \tag{5.5}$$

Pour $30 < Ar < 100\,000$, $Re = 1{,}732\, Ar^{0{,}714}$

Ce domaine correspond à des nombres de Reynolds compris entre 1,7 et 600. La vitesse de chute s'obtient simplement à partir de la définition de Re :

$$w_o = Re\frac{\mu}{\rho_l\, d_p} \tag{5.6}$$

Pour $100\,000 < Ar < 10^{11}$, $Re = 1{,}732\, Ar^{1/2}$

Dans ce domaine, Re varie de 500 à 500 000. Le coefficient de traînée est à peu près constant : $\xi = 0{,}45$ et la vitesse de chute est égale à (*loi de Newton*) :

$$w_o = \left[\frac{3g\, d_p(\rho_s - \rho_l)}{\rho_l}\right]^{1/2} \tag{5.7}$$

Le *diamètre maximal* des particules déposées par sédimentation selon la *loi de Stokes* et le *diamètre minimal* des particules qui se déposent conformément à la *loi de Newton* portent les noms de *diamètres critiques* :

$$d_{cr,\,p} = C\left[\frac{\mu^2}{(\rho_s - \rho_l)\rho_l}\right]^{1/3} \tag{5.8}$$

où C est une constante : $C = 2{,}62$ pour $Re \leq 1$ et $C = 69{,}1$ pour $Re \geq 1\,000$.

Dans les phénomènes de décantation, de sédimentation, ou même de flottaison, où interviennent un grand nombre de particules, les relations précédentes sont encore valables tant que la concentration en particules n'est pas trop élevée ; on compte habituellement une distance minimale de 10 fois le diamètre entre chaque particule. Dans le cas contraire, les calculs doivent être menés avec la masse volumique et la viscosité non plus du fluide pur, mais du mélange *fluide – particule*, c'est-à-dire de la suspension elle-même. Les valeurs de ρ et μ ne sont plus constantes, mais évoluent dans le temps au cours du déplacement des particules.

5.3 Types de décantation

Sur le plan de la technologie, trois grands modes de décantation sont proposés.

5.3.1 Décantation statique

La décantation de particules solides dans un liquide (eau ou solution aqueuse) sous l'action des forces de la pesanteur définit la décantation statique. C'est une opération continue, si l'extraction des boues déposées, ainsi que du liquide clair se fait en permanence et séparément.

Elle est réalisée dans des bassins rectangulaires ou circulaires avec ou sans raclage des boues (précédés par des floculateurs).

Supposons que la suspension repose dans un vase vertical, en l'absence de toute agitation mécanique ; si le solide à séparer est constitué de particules de même espèce et de dimensions voisines, on voit en général apparaître au bout d'un certain temps une interface assez nette séparant le liquide clarifié de la suspension initiale, cependant qu'il se forme, au fond du récipient, un dépôt qui s'accumule progressivement.

Le sédiment **d** (figure 5.1) de forte densité, est surmonté d'une mince couche **c** un peu moins concentrée qui l'isole de la zone en cours de décantation **b**. Durant toute l'opération, les interfaces **c-d** et **b-c** s'élèvent progressivement vers le haut et l'interface **a-b** s'abaisse à leur rencontre ; les concentrations des diverses zones restent approximativement constantes, en particulier celle de la couche **b** dont la composition est très voisine de celle de la suspension initiale. La fin de l'opération est marquée par la rencontre des interfaces **a-b** et **b-c**, suivie de la disparition de la zone intermédiaire **b**.

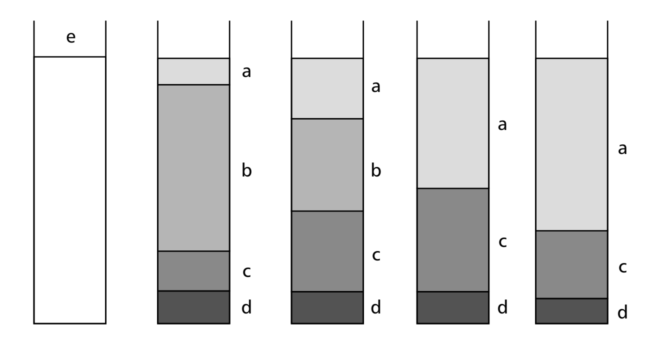


Figure 5.1 – Phases d'une sédimentation : a) liquide clair; b) zone en cours de décantation; c) zone intermédiaire; d) sédiment; e) suspension initiale.

Lorsque le solide est constitué de particules de même espèce mais de dimensions très différentes, il est rare d'observer une démarcation nette entre les diverses zones, car la diversité des dimensions introduit une variation de la vitesse de sédimentation, les particules les plus grosses tombant le plus vite ; le sédiment obtenu est alors hétérogène et classe approximativement par ordre de taille les solides initialement en suspension.

Enfin, pour des espèces solides différentes, la sédimentation offre une possibilité de classement vertical par couches successives à condition que les masses volumiques respectives ne soient pas trop voisines et que les diamètres des particules ne soient pas répartis dans une gamme trop

vaste ; il importe en effet que les vitesses de chute soient bien distinctes, pour que s'établisse une stratification nette des diverses espèces dans le sédiment final. Dans certains cas, d'ailleurs, il est recommandé d'introduire à la base de l'appareil un apport de liquide pur, qui circule de bas en haut à contre-courant du solide et ralentit sa chute.

5.3.2 Courbe de sédimentation

Si l'on représente la variation de la hauteur de l'interface séparant le liquide clair en fonction du temps, on aboutit à une courbe dont la forme est celle donnée par la figure 5.2.

La vitesse de chute résulte par la tangente à la courbe au point d'abscisse t, d'où :

$$w_o = \frac{dh}{dt} \tag{5.9}$$

ou :

$$w_o = \frac{1}{S}\frac{dV}{dt} \tag{5.10}$$

En observant le tracé de la courbe, on remarque quatre domaines :

– de A à B, la surface de séparation est plus ou moins nette ; elle correspond à une durée initiale de coalescence des flocons. Si la floculation est rapide, cette phase est parfois inexistante ;
– de B à C, un tronçon rectiligne qui traduit une vitesse de sédimentation constante. La vitesse est fonction de la concentration initiale en matières solides et des caractéristiques de floculation de la suspension ;
– la partie de C à D correspond à un ralentissement progressif de la vitesse dû aux interactions perturbatrices entre flocons et particules ;
– au-delà de D, les flocons sont en contact et exercent une compression sur les couches inférieures (le point D est le point de début de la *compression*).

Remarque

La pente de la droite BD est appelée aussi *vitesse d'Oltmann* :

$$w_{olt} = (h_o - h_d)/(t_d - t_b)$$

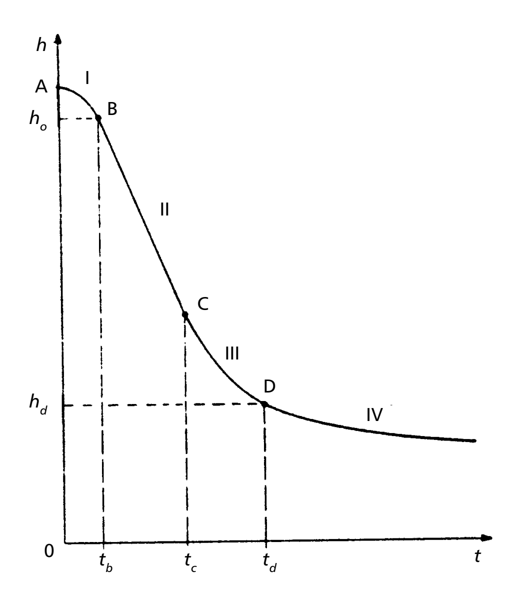


Figure 5.2 – Forme générale d'une courbe de décantation.

5.3.3 Décantation accélérée

Cette technique est appliquée à des suspensions très diluées avec des solides finement divisés et qui exigent un traitement de *coagulation-floculation*.

La technique de floculation permet à la fois de grossir les plus fines particules solides et de coaguler les matières colloïdales en neutralisant tout ou partie des charges électriques dont ces colloïdes sont dotés à leur surface.

Les particules peuvent s'agglutiner (coalescence), elles floculent et décantent avec une vitesse croissante. Dans un bassin à flux hydraulique horizontal, la trajectoire de décantation est curviligne. L'efficacité de la décantation diffuse sera liée non seulement à la charge hydraulique superficielle, mais au temps de décantation.

Dans la pratique industrielle, on est presque toujours confronté à des milieux non newtoniens. Ainsi les particules étant très fines (quelques μm), leur vitesse de chute est trop faible et il est nécessaire de les agglomérer par floculation en agrégats ou flocs qui se déposent beaucoup plus vite.

La *floculation naturelle* consiste dans le grossissement des flocons, alors que la *floculation artificielle* exige une opération supplémentaire de dispersion du floculant dans la suspension.

Il existe deux manières de mise en œuvre :

– la décantation à recirculation des boues, qui consiste à augmenter la concentration en particules solides par un recyclage des boues décantées; la suspension à traiter est mélangée aux boues recyclées et aux floculants dans un réacteur séparé avant son admission dans le décanteur. On obtient ainsi des boues très concentrées, jusqu'à 700 g/L de matières sèches;

– la décantation à lit fluidisé, qui demande la formation d'un lit de boue fluidisé traversé par le liquide floculé; la suspension est injectée à la base du bassin, à l'aide d'une rampe de tuyaux perforés. Les particules de la suspension s'accrochent aux particules du lit de boue, ce qui mène à une augmentation de leur masse volumique apparente et aussi à l'augmentation de leur vitesse de sédimentation.

5.3.4 Décantation lamellaire

Afin d'obtenir des débits importants sans que les cuves atteignent des volumes considérables aux formes prohibitives (très faibles hauteurs et très grandes surfaces), on peut équiper la cuve avec des plaques inclinées de 60° et espacées de 10 à 15 cm, dont l'effet est de réduire le trajet accompli par les particules solides pour être captées par une paroi et ainsi séparées de la phase liquide. Les appareils sont donc conçus en exploitant le fait que le rendement de séparation des matières en suspension ne dépend que de la surface du décanteur.

La traversée de ce faisceau de plaques (figure 5.3) peut se faire aussi bien à co-courant, à contre-courant, ou à courants croisés, en fonction du trajet des boues. Ces bassins permettent une importante économie de place. La décantation lamellaire pour des rendements d'élimination équivalant à la

décantation classique fonctionne avec des charges hydrauliques superficielles très élevées (de 10 à 15 m^3/m^2h). Le temps de séjour de l'eau est réduit environ de 10 à 12 minutes contre 2 heures dans un décanteur ordinaire.

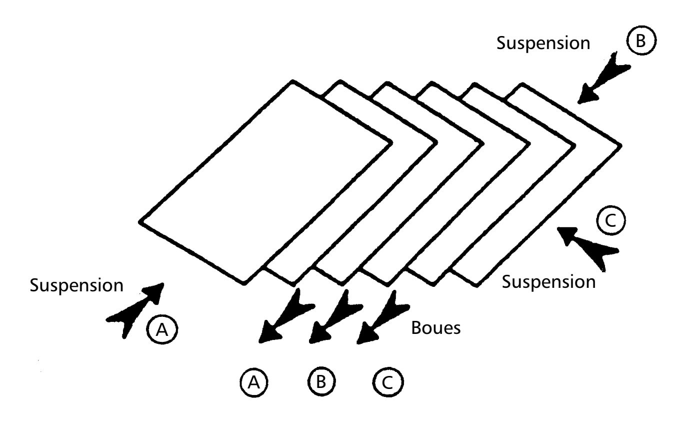


Figure 5.3 – Décanteur à lames minces :
a) à contre-courant; b) à co-courant; c) à courants croisés.

5.4 Appareillage et procédure de dimensionnement

Les décanteurs sont des appareils qui servent à séparer un solide présent en suspension sous la forme de fines particules. Il s'agit de récipients (cuves) de forme et de taille variables dans lesquels la décantation s'opère avec le temps sous l'effet de la gravité. Chaque appareil comporte deux orifices de sortie, un dans la partie supérieure pour l'écoulement du liquide clair (surverse) et, l'autre dans la partie inférieure, pour l'évacuation de la matière épaissie (sousverse). La suspension à traiter est, le plus souvent, introduite dans la cuve à un point situé au-dessous du niveau supérieur de départ du liquide et éloigné de celui-ci. La plupart des dispositifs actuels sont des appareils fonctionnant en continu ou en semi-continu.

On admet généralement que les performances de sédimentation et les taux de clarification sont fonction :

– de la charge hydraulique superficielle (ou vitesse ascensionnelle) appliquée à l'ouvrage de décantation, en relation directe avec le temps de séjour de la suspension dans le décanteur ;
– de l'accélération de la sédimentation des matières solides, pouvant être occasionnée par l'intermédiaire d'un traitement de coagulation – floculation.

Il faut souligner que, suivant les procédés, la floculation pourra être séparée ou incorporée au décanteur.

Bien que les épaississeurs doivent permettre d'obtenir une surverse pratiquement claire, le nom des clarificateurs est associé aux décanteurs alimentés par une suspension de solides fins et à faible concentration (moins de 100 g/L) et dont la concentration maximale de la surverse s'exprime en partie par million. Avec quelques particularités, concernant surtout la durée de floculation, le dimensionnement des appareils se fait de la même manière que pour les épaississeurs.

5.4.1 Équipements

Le processus de décantation dépend de plusieurs facteurs, tels que : la qualité de la suspension, la surface disponible, le débit, le temps de passage, la charge superficielle, le sens d'écoulement, etc. Dès lors, la construction des décanteurs est très diversifiée.

Selon le sens d'écoulement de la suspension à traiter, on distingue :

– les bassins à flux horizontal ;
– les bassins à flux vertical.

Pour le traitement des eaux usées industrielles, les bassins de décantation à flux horizontal sont construits avec un, deux ou plusieurs étages. Il existe deux types de décanteurs à flux horizontal : décantateurs rectangulaires et décantateurs circulaires.

■ Décanteur rectangulaire (décantateurs longitudinaux)

Le *décanteur rectangulaire* est constitué d'une cuve dans laquelle la section d'écoulement est beaucoup plus élevée que dans la conduite d'amenée.

La boue se dépose sur le fond du bassin et est poussée par un racleur vers une fosse. L'eau clarifiée s'échappe par des ouvertures ménagées dans la paroi opposée à l'admission. La forme correspondant à la meilleure hydraulique donne un rapport de 1 à 6 entre la largeur et la longueur ; la pente du radier est de l'ordre de 1 %. La profondeur des bassins est comprise le plus souvent entre 2,5 et 4 m.

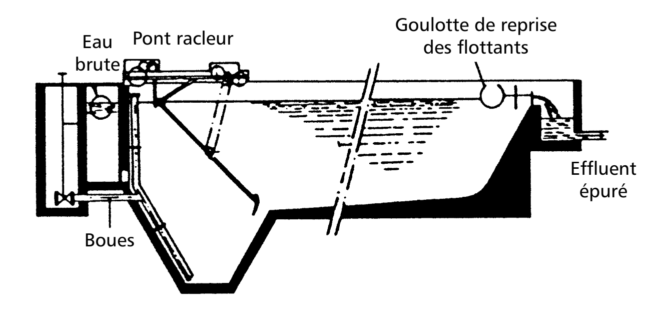


Figure 5.4 – Décanteur rectangulaire à pont.

Il existe deux types de *décanteurs longitudinaux* : les appareils à chaînes et les appareils à pont racleur (figure 5.4).

Les décanteurs à chaînes permettent un raclage continu de la boue et des flottants, par une série de raclettes montées entre deux chaînes sans fin parallèles et tournant le long des parois verticales du bassin.

Les ponts racleurs se déplacent selon un mouvement de va et vient. Ils raclent à contre-courant seulement.

Il y a un temps maximal admissible entre deux raclages au même point, afin d'éviter les amas de boues tassées. La vitesse, pendant la période de raclage, ne peut excéder 3 cm/s et de ce fait, on doit se limiter à des longueurs de 60 à 80 m par dispositif de raclage.

Décanteurs circulaires

Les *décanteurs circulaires* sont les plus répandus dans la technique d'épuration ; leur conception dérive du type rectangulaire auquel on a fait faire une rotation de la section longitudinale.

Les dispositifs de raclage sont solidaires d'un pont mobile qui se déplace le long d'un chemin de roulement placé à la périphérie du bassin. La suspension à traiter est alimentée au centre du bassin, et le liquide clarifié s'écoule par des ouvertures prévues à la périphérie. Généralement, les constructions sont limitées à des diamètres de 50 à 60 m, avec le fond en très légère pente (4 à 10 %) vers le centre pour faciliter le glissement des boues.

Pour éviter une trop grande occupation du sol, il est possible de réaliser des installations à étages dans lesquelles le bassin est subdivisé en 2 à 6 compartiments superposés, dont les plateaux coniques sont supportés à leur périphérie par la paroi de la cuve.

5.4.2 Calcul des décanteurs

La conception d'un décanteur idéal a été étudiée par *Hasen* et *Camp*, dans le but de déterminer les équations permettant le calcul des bassins de décantation, qu'ils soient à flux vertical ou horizontal. Cette théorie repose sur deux hypothèses, à savoir :

– les particules entrant dans le bassin sont uniformément réparties sur toute la section d'entrée du bassin ;
– une particule est considérée comme retenue lorsqu'elle atteint le fond du bassin.

On peut calculer le débit maximal que l'on peut passer dans un appareil si on fixe le diamètre de la particule la plus fine que l'on veut séparer : « particule limite ». Si l'on considère par exemple un décanteur longitudinal, le temps de séjour moyen du liquide dans le bassin est :

$$t_s = \frac{V}{G_v} = \frac{LlH}{G_v} \tag{5.11}$$

avec G_v, le débit volume de suspension à traiter, t_s le temps de séjour dans le bassin, L, l et H les dimensions de la cuve, V le volume du bassin. Pendant le temps t_s, la particule limite doit pouvoir atteindre le fond de la cuve. Dans la mesure où les débits sont suffisamment faibles pour que la vitesse ascendante de la vitesse de liquide soit négligeable par rapport à w_o, le temps t nécessaire à la décantation sera égal à :

$$t = H/w_o \tag{5.12}$$

Pour un fonctionnement en continu, en égalant t_s et t, on obtient :

$$\frac{LlH}{G_v} = \frac{H}{w_o} \tag{5.13}$$

d'où :

$$G_v = \frac{lL}{w_o} = \frac{S}{w_o} \tag{5.14}$$

avec w_o la vitesse de sédimentation, et S la surface de la cuve coupant perpendiculairement le flux.

D'après la figure 5.5, dans un bassin à flux hydraulique horizontal, le degré de séparation le plus élevé est atteint lorsque le grain limite se dépose jusqu'au point **B** (extrémité du bassin) durant le temps de décantation choisi ; au-delà de **B**, le bassin est trop court, et il en résulte une séparation insuffisante.

Dans la sédimentation diffuse, les particules peuvent s'agglutiner, floculer et donc décanter avec une vitesse croissante. La trajectoire de sédimentation est curviligne (tronçon a) ; l'efficacité de la décantation sera liée non seulement à la charge hydraulique superficielle, mais également au temps de décantation.

Une autre méthode préconise la procédure de dimensionnement suivante :

– essais de décantation au laboratoire (éprouvette) et tracé de la courbe de décantation ;
– détermination de la dilution de débit de compression D_c et de la vitesse d'Oltmann ;
– choix préliminaire de la dilution de soutirage D_s ;
– calcul de la surface nécessaire ;
– détermination de la durée de séjour et de la profondeur de la cuve ;
– si nécessaire, application des coefficients de correction de méthode et/ou des coefficients de sécurité concernant la suspension à traiter.

La surface d'un décanteur est fonction de la nature des solides à sédimenter et, pour le même type de suspension, elle est proportionnelle au

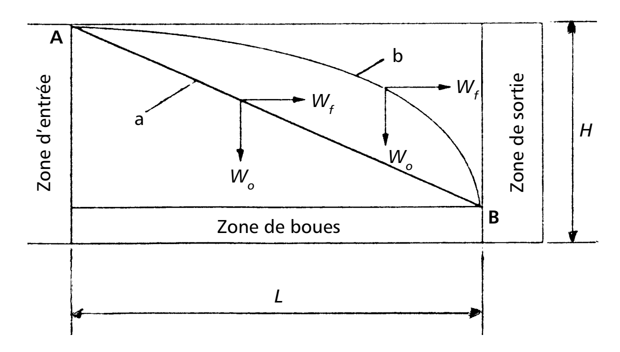


Figure 5.5 – Schéma de sédimentation dans un décanteur à flux horizontal : a) particules grenues; b) particules floculées.

débit d'alimentation. Ainsi, les surfaces nécessaires sont très différentes et les diamètres des décanteurs industriels peuvent varier de moins de 1 m jusqu'à plus de 150 m.

Dans la séparation lamellaire, les appareils sont conçus en mettant à profit le fait que le rendement de séparation des matières en suspension ne dépend que de la surface du décanteur.

Ainsi, si on considère un décanteur de surface S et de hauteur H, l'installation de N cloisons permettra de traiter dans chaque décanteur élémentaire le débit G_v, soit un total de NG_v.

5.4.3 Choix du matériel

Afin de choisir parmi les différents types d'appareils, on doit faire appel à deux types de critères : les critères dits mesurables, qui permettent d'effectuer des comparaisons, et les critères non mesurables, qui touchent davantage aux commodités de maintenance accompagnant l'utilisation d'un appareil et à ses faibles nuisances.

Parmi les critères mesurables, on cite :

– la concentration en solides de la surverse, qui se situe couramment entre 50 et 200 mg/L; seule une filtration permet de diminuer ces valeurs;

– la concentration en solides des boues ; celles-ci devant être pompables, il convient que leur concentration volumique en solides ne dépasse pas 50 % ; les concentrations limites dépendent de la taille des particules ;
– le débit massique horaire de liquides et de solides ; ce sont les décanteurs circulaires qui peuvent traiter les débits les plus importants ; ainsi, un seul appareil de 150 m de diamètre peut traiter plusieurs dizaines de milliers de m^3/h en utilisant des floculants ;
– le volume du décanteur, qui doit être suffisant lorsque l'appareil sert à stocker le liquide clarifié ou les boues ;
– le mode de fonctionnement ; les appareils sont généralement conçus pour travailler en continu ;
– la taille des particules ; des particules grenues ont pour effet d'augmenter le coût du mécanisme d'entraînement des râteaux ; aussi, il est préférable d'éliminer les particules de taille supérieure à 150 μm avant l'épaississeur par classification ;
– les variations de débit et de concentration en solides de l'alimentation ; dans un décanteur statique, lorsque le débit varie, la concentration en solide de la sousverse reste constante mais celle de la surverse évolue fortement ; l'augmentation de débit ne peut être corrigée que par une addition supplémentaire de floculants ; par contre un décanteur dynamique permet de mieux supporter les perturbations par suite du volume important de l'appareil ;
– le temps de réponse ; outre le dosage du floculant, les seuls moyens qui peuvent être mis en œuvre dans les décanteurs dynamiques sont le réglage de la vitesse d'extraction de la sousverse et de la vitesse de raclage en fonction de la charge en solides de l'appareil.

En ce qui concerne les facilités de maintenance, elles permettent de réduire les pertes d'exploitation en cas de panne, en réduisant la durée d'immobilisation de l'appareil et souvent de l'ensemble de l'installation. À part le fait que les décanteurs prennent beaucoup de place, les coûts d'exploitation (hormis les floculants) et de maintenance sont très faibles.

5.5 Séparation des liquides non miscibles

La séparation par décantation en continu d'une émulsion se pratique dans un *vase florentin*, récipient généralement cylindrique (figure 5.6) qui

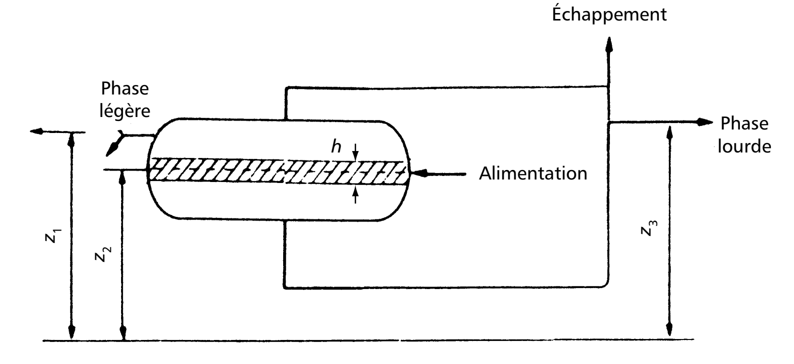


Figure 5.6 – Décanteur liquide-liquide.

reçoit l'émulsion vers son milieu $h_a = D/2$, au-dessus de l'interface de séparation des liquides. Le positionnement du raccord pour la phase lourde (z_3) résulte en écrivant une relation d'équilibre des pressions hydrostatiques à la base du décanteur :

$$z_1 \rho_1 g + z_2 \rho_2 g = z_3 \rho_2 g \qquad (5.15)$$

Le calcul d'un décanteur doit établir le diamètre D, la longueur L du corps cylindrique et les positions maximum et minimum de l'interface de contact entre les phases. Au point de vue technologique, il existe deux solutions :

– récupération de la phase légère, la phase lourde étant recirculée;

– les deux phases se séparent complètement.

Dans le premier cas les dimensions du vase se déterminent pour les conditions d'opération maximum de l'interface, car c'est la condition la plus défavorable pour qu'une goutte atteigne l'interface.

La durée minimale nécessaire à la sédimentation se détermine en divisant la bande d'interface h par la vitesse de sédimentation des gouttelettes du liquide plus lourd :

$$t_s = \frac{h}{w_{o2}} \tag{5.16}$$

relation où la vitesse w_{o2} des gouttelettes de la phase lourde se détermine pour les gouttes normales ayant un diamètre $d_2 \leq 0{,}127$ mm avec la *relation de Stokes* :

$$w_{o2} = \frac{g d_2^2 (\rho_2 - \rho_1)}{18\mu}$$

La longueur L résulte de la division du volume du vase au-dessus de l'interface par le débit de la phase légère.

Une méthode graphique de calcul des décanteurs liquide-liquide est proposée par *Sigales* (Sigales B., 1972).

La figure 5.7 montre la variation de $y = h/D$ en fonction de x – l'aire de la section d'écoulement de la phase légère (exprimée en fraction de la surface transversale totale). La relation $y = f(x)$ pour un système donné peut se déduire à partir des conditions d'opération.

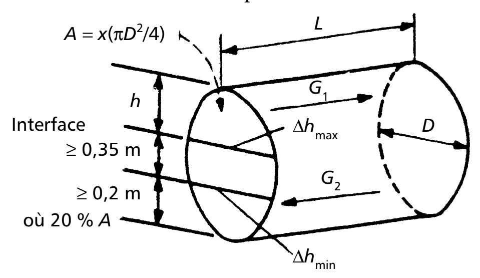


Figure 5.8 – Décanteur avec la recirculation de la phase lourde.

Pour le décanteur présenté sur la figure 5.8, sur la base des données pratiques, on considère :

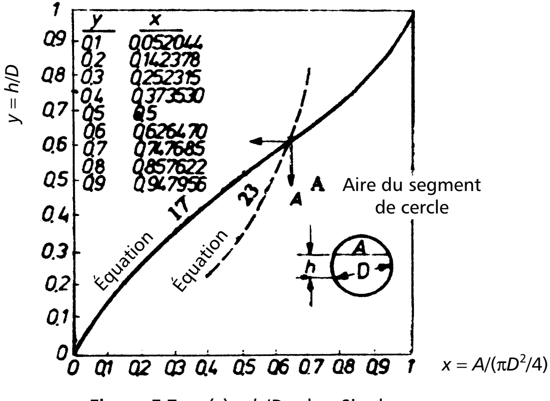


Figure 5.7 – $y(x) = h/D$ selon Sigales.

– le niveau minimal de l'interface à 0,02D, équivalent de 15 % de la surface transversale totale;

– la distance minimale Δh entre le niveau supérieur et le niveau inférieur de l'interface est environ 35 cm, afin d'assurer une réserve de liquide (le temps de vidange de h_{max} à h_{min} est de 2 min), la dépendance $y = f(x)$ résultant des équations :

$$t_s = \frac{x(\pi D^2/4)L}{G_1/\rho_1} = \frac{h}{w_{o2}} \tag{5.17}$$

$$t_r = \frac{(0{,}85 - x)(\pi D^2/4)L}{G_2/\rho_2} = 120 \tag{5.18}$$

$$y = y(x) = h/D \tag{5.19}$$

$$L/D = r \text{ (rapport économique compris entre 3 et 4)} \tag{5.20}$$

où t_s est la durée de sédimentation de la phase lourde, t_r la durée de stationnement de la phase lourde, G_1 et G_2 les débits massiques de liquide léger (1) et lourd (2), ρ_1 et ρ_2 les densités de deux liquides.

Les équations (5.17) et (5.20) nous permettent d'écrire :

$$x = \frac{G_1}{15\pi w_{o2}\rho_1 DL}\frac{h}{D} = \frac{Ay}{D^2} \tag{5.21}$$

où :

$$A = \frac{G_1}{15\pi w_{o2}\rho_1 r} \tag{5.22}$$

est un paramètre de surface (en m^2).

À partir des équations (5.18) et (5.21), en considérant t_r = 120 s, on a :

$$D^3 = \frac{480G_2}{\pi r\rho_2(0{,}85 - x)} = \frac{B}{0{,}85 - x} \tag{5.23}$$

où :

$$B = \frac{480G_2}{\pi r\rho_2} \tag{5.24}$$

est un paramètre de volume (en m^3).

En remplaçant la relation (5.23) dans (5.21) et en explicitant y, on tire :

$$y = \frac{x}{A}\left(\frac{B}{0{,}85 - x}\right)^{2/3} \tag{5.25}$$

L'équation (5.25) peut être représentée graphiquement (voir figure 5.7), en donnant différentes valeurs pour x (habituellement $x = 0{,}6 - 0{,}85$) ; l'intersection de la courbe obtenue avec la courbe $y = f(x)$ permet d'obtenir les valeurs de x et y pour lesquelles on assure $t_s = t_r$, pour la valeur maximale (h_{max}), du niveau de l'interface, aux conditions de fonctionnement imposées.

De l'équation (5.21) résultent les relations de calcul pour le diamètre D et la hauteur h :

$$D^2 = Ay/x \quad \text{et} \quad h = yD$$

Afin de respecter les considérations imposées par le choix du décanteur (figure 5.8) ($\Delta h = h_{max} - h_{min} \leq 35$ cm, d'où il a résulté la condition du

temps d'évacuation de 2 minutes, pour la réserve de liquide), on vérifie la valeur du diamètre :

$$D = h + 0{,}20 + 0{,}35 = h + 0{,}55 \qquad (5.26)$$

Avec la valeur de D (arrondie) et en utilisant l'expression (5.26), on détermine la longueur L du décanteur. Pour aboutir à un rapport L/D optimal, il est nécessaire de résoudre les équations (5.19) et (5.25) pour x et y en prenant différentes valeurs pour r (jusqu'à trois valeurs différentes) ; on arrive à des paires de valeurs pour D et L qui couvrent un domaine assez large de conditions.

5.6 Flottation

La sédimentation d'un solide dans un liquide sous l'influence de la force de pesanteur peut également être accélérée (et en même temps changer de sens) en rendant les particules solides beaucoup moins denses que le liquide, par enrobage d'air. Basée sur le fait que certains corps sont mouillés par l'eau ou les solutions aqueuses et d'autres pas, la flottation est une méthode utilisée pour la séparation (enrichissement) du minerai pur de la gangue et pour le traitement d'eaux résiduaires. La séparation est obtenue en mettant en contact intime, d'une part les particules broyées (diamètre inférieur à 1 mm) en suspension dans un solvant (en général de l'eau) et d'autre part de l'air réparti en fines bulles. Les particules ayant une surface non mouillante vont s'attacher à des bulles d'air, et la densité apparente du couple particule-bulle deviendra inférieure à celle de l'eau. Le constituant non mouillable se retrouvera ainsi sous la forme d'une mousse à la surface du bassin de flottation, alors que les particules mouillées s'échapperont par le fond du bassin sous forme de boues. Des agents tensio-actifs et des agents moussants sont souvent nécessaires pour obtenir une bonne séparation.

Dans la pratique industrielle, on emploie la *flottation par mousse*, technique ayant pour but de renforcer les propriétés hydrophobes d'une phase solide par diminution de la tension superficielle de l'eau (par exemple le minerai dans sa séparation du stérile) en ajoutant des produits chimiques appropriés.

Il existe deux méthodes pour assurer la production des microbulles de dimensions homogènes (40 à 80 μm) :

– dans la flottation par air dissous (*aéroflottation*), on procède à une saturation de l'eau en air sous pression (3 à 6 bars) ; détendue ensuite brusquement à la pression atmosphérique, l'eau provoque l'apparition spontanée d'un véritable « lait de bulles » qui remonte à la surface du bain de manière que chaque bulle entraîne un ou plusieurs grains de solide préalablement floculés ou coagulés. Ainsi l'action du moussant permet la formation d'une écume stable englobant les particules de solide qui flottent à la surface du bassin. Du point de vue constructif, les flottateurs industriels peuvent avoir une forme circulaire ou rectangulaire (figure 5.9) avec une hauteur de 2,5 à 4 m ;
– la méthode par *électroflottation* est analogue à l'aéroflottation, avec la particularité que les microbulles sont produites par l'électrolyse de l'eau ou de la solution aqueuse à traiter.

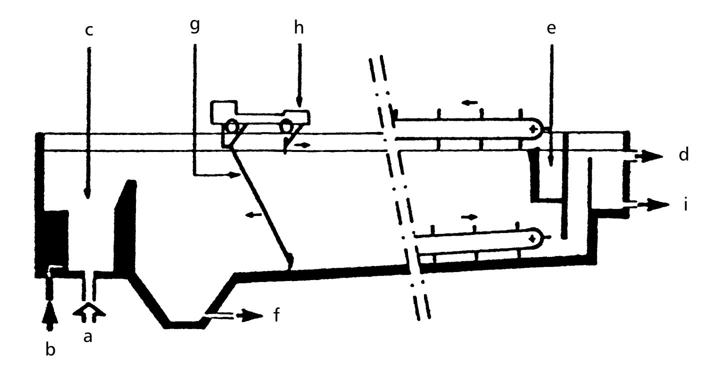


Figure 5.9 – Flottateur longitudinal : a) arrivée d'eau brute ; b) arrivée d'eau pressurisée ; c) zone de mélange ; d) sortie d'eau traitée ; e) sortie des flottants ; f) extraction des boues ; g) raclage de fond ; h) raclage de surface ; i) eau recyclée pour pressurisation.

5.7 Lavage à contre-courant

Une opération industrielle fréquente en hydrométallurgie ou dans la préparation des matières premières solubles concerne le passage d'un solide d'un milieu liquide dans un autre. Il s'agit soit d'obtenir des solides exempts de solutés, soit d'extraire des solutions clarifiées aussi concentrées que possible avec un minimum de perte dans les solides résiduels.

Si la vitesse de décantation est suffisamment élevée, la décantation devient une méthode efficace et économiquement intéressante. Ainsi l'opération se réalise dans une installation équipée de plusieurs décanteurs fonctionnant généralement à contre-courant ou dans un décanteur (épaississeur) à étages.

5.7.1 Décanteurs en cascade

Dans la première méthode, plusieurs décanteurs sont disposés en cascade selon le schéma donné dans la figure 5.10. La suspension chargée en sel soluble alimente un premier décanteur, tandis que l'eau de lavage (ajoutée au dernier appareil) circule à contre courant.

De cette manière, on réalise et on maintient, entre le décantat (surverse) et le sédiment (sousverse), une force motrice pour la concentration en sel relativement importante. Par conséquent, il s'établit entre phases un transfert de masse très favorable, puisque dans le dernier décanteur la suspension concentrée est lavée avec de l'eau propre. Les sousverses vont en s'appauvrissant en soluté en passant du premier décanteur au dernier et les solutions de liquide clair (surverses), à mesure qu'elles avancent du dernier décanteur vers le premier, s'enrichissent en soluté.

L'efficacité du lavage à contre-courant est donnée par la relation :

$$E = 100\frac{C_{s1}}{C_{si}} \qquad (5.27)$$

où C_{s1} est la concentration en solides (sels solubles) dans le premier décanteur et C_{si} la concentration en solides (sels solubles) dans la suspension initiale.

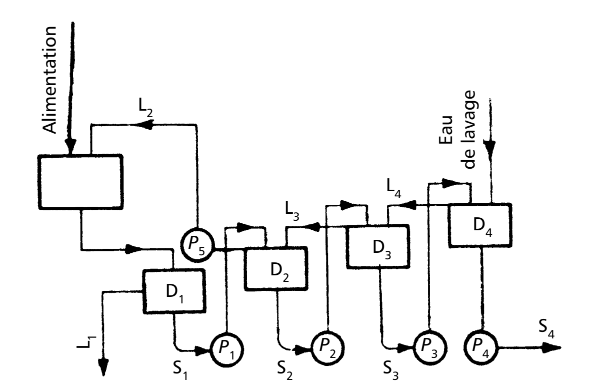


Figure 5.10 – Schéma de lavage à contre-courant par décantation. S : sousverse (solide lavé et décanté); L : surverse (liquide clair); D : décanteur; *P* : pompe.

5.7.2 Décanteurs à étages

Dans la seconde méthode, les boues décantées dans chaque étape de l'épaississeur passent à l'étage suivant à travers le joint hydraulique à chicane et sont finalement extraites grâce à une pompe à boues ou un injecteur sous pression. Le liquide de lavage est introduit en continu dans la boîte d'alimentation en liquide du dernier compartiment. Les étages 2 à 6 ont environ 2 m de hauteur.

5.8 Décantation centrifuge

La décantation centrifuge (ou centrifugation*)* se définit comme l'opération élémentaire de séparation mécanique qui permet de séparer un mélange de deux phases liquides ou d'une phase solide en suspension dans une phase liquide, ou, éventuellement de deux phases liquides contenant une troisième phase solide, par action de la *force centrifuge* sur les constituants. Il est évident que l'on recourt à ce procédé d'accélération du processus

de sédimentation, lorsque la décantation de particules sous l'effet du champ de la pesanteur est inefficace ou trop lente.

Selon le mécanisme utilisé pour la séparation du solide, on distingue :

– la *décantation* (ou sédimentation) *centrifuge*, où la séparation des phases est fondée sur les différences de densité des constituants soumis au champ centrifuge. Les particules de solide dispersées, ou la phase la plus lourde s'accumule à la paroi du bol, en couches successives selon la densité, tandis que le liquide clarifié reste à l'intérieur de la centrifugeuse. Cette opération obéit aux mêmes principes que ceux de la décantation statique ; le champ de la pesanteur est remplacé par un champ de forces beaucoup plus intense, ce qui permet de réduire la durée de la séparation et d'en augmenter le rendement ;
– l'*essorage centrifuge*, lorsque la séparation est obtenue par le passage de la phase liquide au travers d'un élément filtrant sous l'action d'un champ centrifuge.

Le choix entre les deux opérations pour une application particulière dépend de la nature de l'alimentation et des exigences du produit à obtenir. En règle générale, la sédimentation centrifuge est utilisée quand on doit obtenir un produit clarifié, alors que l'essorage permet d'obtenir un solide pur et sec.

Lorsqu'on effectue une sédimentation centrifuge sur une suspension, on parle d'*épaississement* si l'objet principal est d'obtenir un solide aussi concentré que possible, et de *clarification* si l'objet principal est d'obtenir un liquide aussi clair que possible. Quand on traite une émulsion, on parle de *purification* si l'on recherche essentiellement l'obtention d'une phase légère pure et de *concentration* ou *écrémage* si c'est la pureté de la phase lourde qui est visée.

Les appareils utilisés sont dénommés *centrifugeuses* lorsque la suspension est entraînée par l'appareil lui-même et *hydrocyclones* si le champ des forces centrifuges est réalisé par le mouvement du mélange dans un dispositif fixe.

Parmi les très nombreuses variantes technologiques de décanteuses, les plus fréquemment utilisées sont les centrifugeuses à bol simple et les centrifugeuses à assiette.

Les *appareils à bol simple* sont constitués par un bol (rotor) fixe sur un arbre vertical de manière à être suspendu librement, son mouvement étant assuré par un moteur électrique (Figure 5.11 a). Si la centrifugeuse fonctionne en séparateur liquide-liquide, l'émulsion à traiter est dirigée, à travers un distributeur, vers le fond du bol de manière à lui imprimer le mouvement de rotation. Un diaphragme annulaire disposé à la partie supérieure permet d'évacuer les deux phases liquides au moyen de deux tubes siphon (sucettes). La position de l'interface détermine l'emplacement des sucettes, leur profondeur par rapport à l'arbre est comparable à la différence de niveau entre les deux sorties d'un vase florentin. La machine est lourde et les vibrations peuvent être importantes, en particulier lors du déchargement de solide par le racleur. Il faut donc prévoir un massif important.

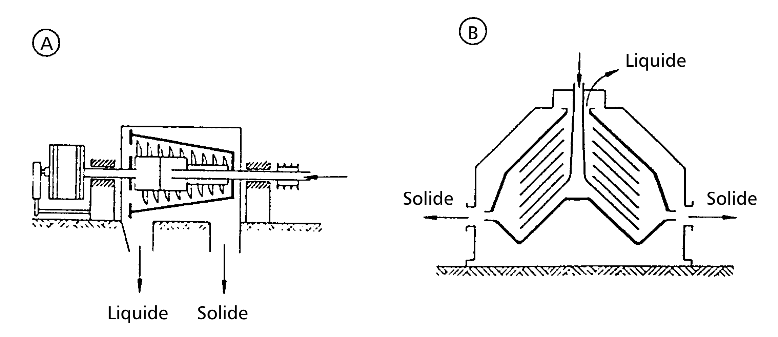


Figure 5.11 – Types de centrifugeuses de décantation : a) clarificateur à bol simple; b) séparateur à assiette.

Dans les *appareils à assiette* (Figure 5.11 b), le liquide à extraire et le solvant sont introduits à contre-courant dans un appareil centrifuge dont l'axe, vertical, est immobile, et dont le bol (à deux ou trois étages) tourne à grande vitesse. C'est la force centrifuge qui, à chaque étage, provoque le mélange et la séparation des deux phases. Le bol de l'extracteur centrifuge correspond au bol d'un séparateur centrifuge habituel. Avant chaque étage de séparation se trouve le dispositif de mélange des phases.

Les deux liquides qui doivent pénétrer dans l'étage 1 (c'est-à-dire la solution à extraire et l'extrait provenant de l'étage 2) atteignent par des conduits ménagés dans l'arbre creux fixe, la surface supérieure de la colonne centrale du bol, dont la rotation rapide provoque la pulvérisation des deux liquides et leur mélange. Ce dernier pénètre dans le premier étage de séparation où, comme dans un séparateur centrifuge ordinaire, le liquide lourd est renvoyé vers la périphérie tandis que le liquide léger retourne vers l'arbre. Avant de pénétrer dans chacun des deux autres étages, les liquides séparés traversent un dispositif de mélange fonctionnant sous l'action de la force centrifuge : les deux liquides en rotation sous l'action du bol en mouvement sont refoulés dans la turbine de mélange immobile ; de cette façon, l'énergie cinétique des liquides est transformée en énergie potentielle et le mélange intime obtenu est refoulé dans l'étage d'extraction suivant.

Dans la pratique industrielle, les centrifugeuses de décantation et les essoreuses engendrent des champs centrifuges de l'ordre de 300 à 3 500 g ; les clarificateurs et les séparateurs peuvent développer de 5 000 à 18 000 g ; en ce qui concerne l'ultracentrifugation (la vitesse de rotation dépasse 15 000 tr/min), les dispositifs atteignent entre 45 000 et 300 000 g. (Rappel : le nombre de g caractérise l'augmentation de la vitesse de décantation sous l'influence d'un champ centrifuge.)

6 • HOMOGÉNÉISATION, AGITATION ET MÉLANGEAGE

6.1 Généralités

Dans la pratique industrielle, le terme *mélange* définit l'opération de dispersion, par un moyen mécanique (mouvement forcé), d'un matériau dans un autre matériau, en règle générale, indépendamment de la nature ou de l'état physique des constituants soumis au mélange. On utilise aussi les termes *agitation*, pour l'opération se déroulant dans un réservoir ou réacteur agité par un élément rigide mobile, relatif au mélange des liquides à viscosité réduite ou des liquides avec solides, et *malaxage*, pour le mélange des milieux très visqueux.

Opération fréquente dans l'industrie chimique, le *mélangeage* s'effectue lorsqu'il est nécessaire d'obtenir un contact intime entre plusieurs phases, soit pour les faire entrer en réaction, soit pour provoquer entre elles un transfert de matière ou un transfert thermique.

L'opération a pour buts :

– l'homogénéisation d'un système de plusieurs constituants au point de vue concentration et température par l'augmentation de la surface interphasique ou/et par la création de conditions hydrodynamiques favorables;
– l'intensification de l'échange thermique entre le liquide et la surface du récipient;
– la formation d'une suspension (possibles également la dilution et la dissolution) d'un solide dans le liquide;
– la dispersion (éventuellement l'émulsion) de deux liquides non miscibles;

– la dispersion d'un gaz dans le liquide (contact gaz/liquide) ;
– le mélange de deux ou plusieurs produits solides, tels les poudres, pâtes ou granulés.

■ Efficacité et paramètres

L'opération de mélange se caractérise, techniquement, par *l'efficacité de mélange* exprimée par un degré d'homogénéité bien défini (supérieur à celui qu'elle possédait auparavant) et, économiquement, par la puissance mécanique consommée.
Ces caractéristiques dépendent de nombreux paramètres dont les principaux se rapportent :
– aux propriétés des matériaux qui se mélangent (état physique, densité, humectabilité, forme et granulométrie des solides) ;
– aux conditions caractérisant le déroulement de l'opération (type d'appareil, fonctionnement en contre-courant ou en discontinu, valeurs des débits, respectivement des charges, durée de mélange, température, pression) ;
– aux propriétés du produit (viscosité, densité, degré d'homogénéité).

La grande diversité des procédés de mélange, des appareils et des dispositifs est due au grand nombre de paramètres influençant ce type d'opération (le plus important étant l'état physique des produits à mélanger) et à l'abscence de grandeurs pouvant évaluer l'intensité et l'efficacité du mélange.
Afin d'obtenir un mélangeage efficace, il est nécessaire de réaliser dans tous les points du système des gradients de vitesse importants, par :
– la création de vitesses très différentes, à la fois en grandeur et direction, au voisinage de l'axe (effet de mélange local) ;
– la mise en mouvement lente de toute la masse de fluide à agiter, assurant le renouvellement en produits aux points d'intenses turbulences.

On évalue l'intensité de l'opération de mélange, de manière approximative, en fonction de :
– la puissance spécifique qui est le rapport de la puissance dépensée (ou dispersée) par le mobile au volume de fluide agité ;
– la vitesse périphérique du dispositif rotatif de mélange ;

– la consommation spécifique d'agent de barbotage (rapportée à la surface libre de l'appareil) pour les systèmes à mélange par barbotage de gaz.

Le tableau 6.1 donne quelques valeurs indicatives.

Tableau 6.1 – Intensité de l'opération de mélange.

Intensité	Mélange par barbotage (air) (en $m^3/m^2 \cdot s$)	Agitation mécanique	
		Puissance dissipée (en W/m^3 liquide)	Vitesse périphérique (en m/s)
Faible	de 0,003 à 0,006	de 100 à 200	< 2
Moyenne	de 0,007 à 0,014	de 400 à 600	de 3 à 4
Forte	de 0,015 à 0,020	de 800 à 2000	de 5 à 6

On ne dispose pas de corrélations pour exprimer l'efficacité d'une opération de mélange. Les méthodes à disposition permettant, pour un cas donné, de déterminer l'efficacité d'un procédé ou d'un dispositif de mélange dépendent des grandeurs mesurables offertes par le système :
– le temps nécessaire pour égaliser l'écart de température ou de concentration dans la masse de fluide,
– la distribution des vitesses ou lignes de courant en photographiant certains indicateurs tels que : solides finement dispersés, liquides coloriés, isotopes radioactifs.

■ Choix du système d'agitation

Un système d'agitation adapté à l'opération à effectuer doit être choisi en fonction de certains facteurs :
– le type d'opération à réaliser : homogénéisation, transfert thermique, dissolution, dilution, réaction chimique, mise et maintien en suspension, etc. ;
– les propriétés physiques des produits mis en présence : viscosité, masse volumique, solubilité, température pour les liquides et pression pour

les gaz, dimensions des particules et vitesse de décantation pour les solides ;
– les caractéristiques générales et le mode de montage du mobile d'agitation : pompage, turbulence, cisaillement ;
– le type de cuve ou réservoir : sous pression ou non, ouvert ou fermé, forme, hauteur, diamètre ;
– les conditions opératoires : fonctionnement en continu ou en discontinu, débits à traiter, temps de mélange limite, mode d'évacuation du mélange.

■ Procédés de mise en contact

Les principaux procédés de mélange des fluides sont :
– la dispersion de gaz dans un liquide ;
– la circulation forcée du liquide à travers pompes, conduites, tuyères, dispositifs à jet, mélangeur en ligne, etc. ;
– l'usage de dispositifs mécaniques de mélange.

6.2 Mélangeage par barbotage

Dans le système de fluides à mélanger, on injecte des gaz ou de la vapeur sous pression à l'aide de rampes percées de petits trous, de buses d'injection ou encore de buses de pulvérisation s'il s'agit de la dispersion de liquide dans des gaz. Sous l'effet de la pression, le fluide est injecté à grande vitesse ce qui aboutit à sa dispersion en de fines gouttelettes ou bulles (liquide en gaz).

Parmi les agents de barbotage, on dénombre :
– l'air comprimé pour les liquides ayant une viscosité inférieure à 0,2 Pa · s ;
– la vapeur d'eau si les liquides sont difficilement volatils et si la dilution du liquide par condensation de la vapeur n'est pas une contrainte technologique ;
– certains gaz lorsque le mélangeage est une opération auxiliaire dans un processus de transfert de masse ou dans une réaction chimique gaz – liquide.

Différentes réalisations sont possibles :

– *injection statique* par tubes perforés ou buses et injecteurs montés sur la paroi de l'appareil (figures 6.1.a, b, d) ;
– *injection dynamique* par tubes perforés en mouvement de rotation ou à l'aide d'agitateurs type hélice perforée (figures 6.1.c, e) ;
– *système combiné*, soit injection statique dans un point de la masse fortement agitée par un dispositif mécanique, ou par circulation forcée du liquide.

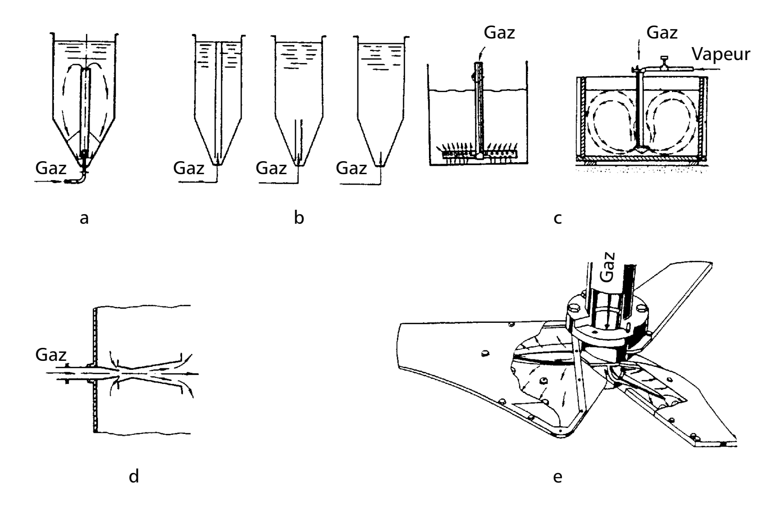


Figure 6.1 – Dispositifs de mélange par barbotage de gaz :
a) type Mammouth ; b) type Pachuca ; c) à tuyau perforé ;
d) à injection ; e) à agitateur type hélice perforée.

Si le fluide qui barbote représente la phase dispersée participant à un transfert de masse (absorption gaz – liquide, extraction liquide – liquide) ou à une réaction chimique gaz – liquide, l'efficacité du procédé dépend de la surface de contact entre les deux phases.

Les problèmes qui se posent sont la transformation du courant de gaz en bulles très fines ainsi que les fluctuations de vitesse nécessaires au transfert interphasique. Le diamètre d_b de la bulle de gaz obtenue à la sortie d'un orifice de diamètre d_0 est d'autant plus petit que la vitesse w_g du gaz à l'orifice est plus grande, selon la relation :

$$\frac{d_b^2}{d_0} = \frac{k}{w_g} \tag{6.1}$$

Le distributeur de gaz doit être placé de manière que le trajet des bulles de gaz soit le plus long possible. Les orifices ayant un diamètre (d_0) allant de 3 à 6 mm sont disposés sous forme hélicoïdale.

La pression du gaz au raccord d'entrée dans le système doit être supérieure à la somme des pressions (pression pièzomètrique de la colonne de liquide, résistances hydrauliques dues au frottement et pression dans le système) donnée par la relation :

$$p = \rho_l g Z + \left[\lambda \frac{L}{d} + \sum \xi\right] \rho_g \frac{w_g^2}{2} + p_0 \tag{6.2}$$

dans laquelle d et L sont le diamètre et la longueur de la conduite acheminant le gaz (en m), ρ_g et ρ_l les densités du gaz et du liquide (en kg/m^3), Z la hauteur de la colonne de liquide au-dessus des orifices (en m), w_g la vitesse du gaz dans la conduite de gaz (en m/s), ξ le coefficient de résistance locale, p_0 la pression dans le système (en bar), et g l'accélération gravitationnelle (en m/s^2).

Le mélange par barbotage est recommandé :

– pour le mélange de liquides de viscosité inférieure à 0,2 Pa · s, de liquides non miscibles de densités différentes ;
– quand le mélangeage est une opération auxiliaire, soit d'une opération physique (par exemple le chauffage du liquide par barbotage avec de la vapeur), soit d'une opération chimique, ou quand le gaz est agent aérateur favorisant la fermentation dans un biréacteur ;
– dans la production de mousses (élastomères, verre, divers produits alimentaires).

6.3 Mélangeage par circulation forcée du liquide

Le mélangeage par circulation forcée des liquides peut se faire :

– directement dans le corps des pompes ou des conduites (figure 6.2.a);

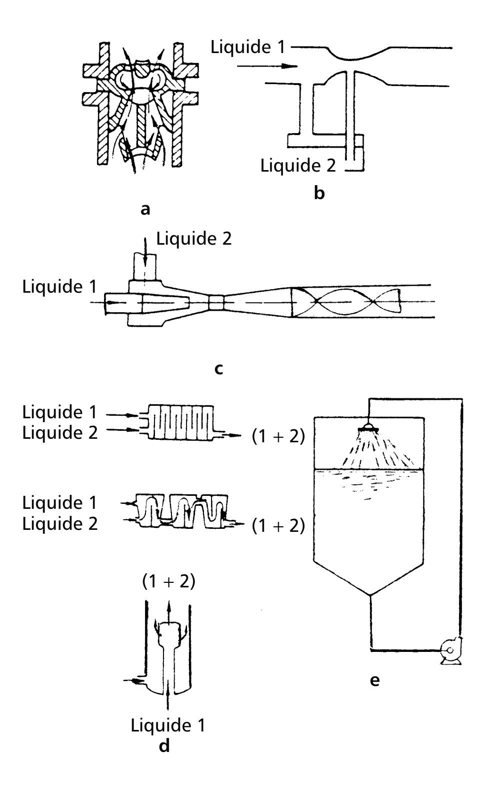


Figure 6.2 – Dispositifs de mélange par circulation forcée des liquides : a) conduite avec chicanes; b) type Venturi; c) type injecteur avec chicane hélicoïdale; d) sans éléments mobiles; e) à l'aide de pompes.

– avec des dispositifs sans éléments mobiles (figures 6.2.b, c, d) ;
– par recirculation des liquides à l'aide de pompes (figure 6.2.e) ;
– dans les colonnes avec garnissage, plateaux ou chicanes où le mélangeage est favorisé par l'amélioration du contact entre les composants traversant la colonne (figure 6.3).

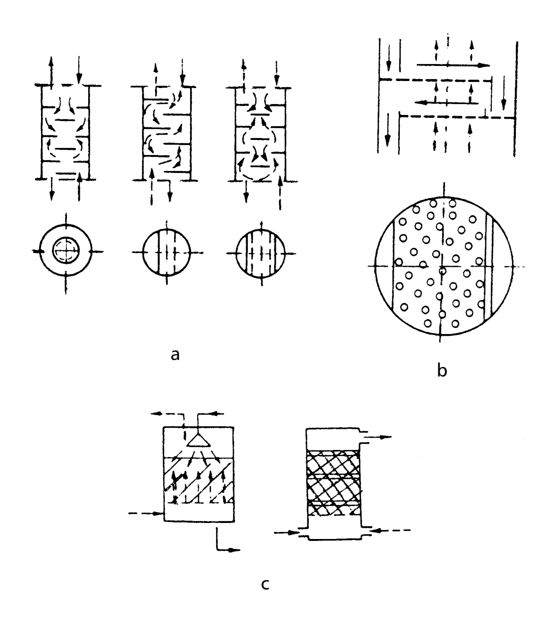


Figure 6.3 – Dispositifs de mélange avec colonne : a) colonne avec chicane; b) colonne avec plateaux perforés; c) colonne avec garnissage.

Il est admis que, dans un écoulement turbulent, le mélange entre deux courants de fluides miscibles est réalisé dans la tuyauterie après une longueur égale à environ 100 fois le diamètre. Le mélangeur en ligne est alors réalisé de manière simple par la jonction de deux tubes (en T ou en Y). Si l'on souhaite réduire la longueur de tuyau nécessaire au mélange (par

exemple 10 fois le diamètre) ou peut procéder à l'injection d'une pemière phase par un tube en T, à vitesse suffisante pour créer un jet à l'intérieur de la canalisation principale véhiculant la seconde.

6.3.1 Mélangeurs à jet liquide

Si le mélange ou le brassage de liquides se fait à l'intérieur des réservoirs ou cuves de stockage on utilise les mélangeurs à jet liquide. Ce sont des appareils simples et sûrs car ils ne possèdent aucune partie en mouvement. Ils sont limités toutefois par les valeurs de viscosité des liquides.

Le jet liquide G_1 sortant de la buse motrice crée, de par sa vitesse, une dépression au cône d'entrée du diffuseur (convergent) et aspire ainsi un flux de liquide G_o du réservoir. Le jet moteur se mélange au liquide aspiré et l'accélère. La turbulence importante dans le diffuseur conduit à l'obtention d'un mélange homogène G qui, sortant du mélangeur, s'élargit en forme de cône et entraîne le liquide qui l'entoure.

Le temps de mélange dépend de la contenance utile de réservoir V_u (en m^3) et du débit total des mélangeurs installés $\sum G$ (en m^3/h) :

$$t_{mel} = 0{,}3\frac{V_u}{\sum G} \qquad (6.3)$$

6.3.2 Mélangeurs statiques

Plus spécialement adaptés au cas de produits visqueux, un mélangeur de ce type se compose de plusieurs éléments de mélange décalés de 90° les uns par rapport aux autres et fixés dans un tube. Selon les caractéristiques de l'application, les éléments sont soudés définitivement à chaque extrémité du tube ou fixés par brasage.

Les lames croisées disposées transversalement par rapport à l'axe du tube découpent le flux des constituants et le répartissent sur toute la section du tube. Le nombre de couches produites (et par conséquent l'homogénéité qui dépend du nombre d'éléments mélangeurs) augmente rapidement et peut se calculer avec l'expression :

$$n = 2^N \qquad (6.4)$$

avec n le nombre de couches et N le nombre de mélangeurs statiques.

Par exemple, après une vingtaine de rotations dans un tube de 50 mm, la couche a une épaisseur de 0,05 µm et on atteint ainsi l'échelle moléculaire.

Du fait de la rotation interne, le fluide est continuellement renouvelé sur la surface du tube. La vitesse le long de cette surface est environ 50 % supérieure à la vitesse axiale moyenne, ce qui augmente considérablement le *nombre de Nusselt* et permet de cette manière d'améliorer le transfert thermique d'un facteur 3.

La présence des obstacles provoque une perte de charge supplémentaire. Afin de déterminer la perte de charge on utilise un coefficient de frottement modifié permettent de calculer Δp à partir de celle du tube vide :

$$\Delta p = \lambda_{ms}\frac{L}{d}\frac{w^2}{2} \tag{6.5}$$

où λ_{ms} est dépendant de *Re* et de la forme du mélangeur statique :
– pour *Re* < 50, la valeur de λ_{ms} varie de 4,4 à 6,5 ;
– pour *Re* > 2 000, λ_{ms} se situe entre 14 et 31.

Lorsqu'on connaît le débit et la viscosité des produits véhiculés, on peut déterminer à l'avance la perte de charge du mélangeur et adapter sa longueur ou son volume, voire les deux à la fois, aux conditions existantes.

Les constructeurs (*Kenics*, *Sulzer*) proposent des modules qui se mettent en série à l'intérieur de la canalisation, en nombre plus ou moins grand (figure 6.4).

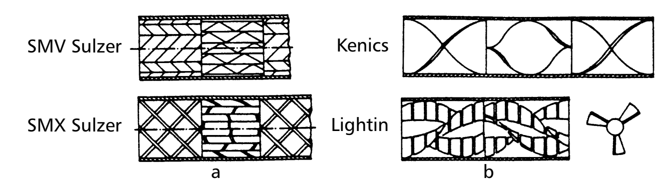


Figure 6.4 – Mélangeurs statiques : a) à réseau interne; b) à hélice interne.

La perte de charge doit être compensée par des dispositifs de refoulement (vis d'Archimède, doseurs). Si les matières mélangées n'ont pas un écoulement newtonien, il faut tenir compte de l'influence du taux de

cisaillement sur la viscosité. De ce fait, le champ d'application de ces mélangeurs est bien délimité. Ils sont particulièrement indiqués pour effectuer les opérations de base suivantes :

– mélange et homogénéisation de liquides et de masses en fusion (fluides et très visqueuses) ;
– dispersion de liquides insolubles entre eux;
– mélange de gaz, de mousses et de liquides;
– chauffage et refroidissement de produits visqueux avec mélange simultané.

6.4 Mélangeage par dispositifs mécaniques rotatifs

6.4.1 Généralités

Les dispositifs mécaniques de mélangeage portent le nom *d'agitateurs rotatifs*, leur utilisation très répandue, concernant surtout le mélange des liquides, est due aux nombreuses possibilités relatives à la vitesse de rotation et au type de circulation induite.

L'agitateur rotatif est constitué d'un mobile d'agitation monté sur un arbre auquel un moteur imprime un mouvement de rotation. Le rôle du mobile est de transférer l'énergie mécanique fournie en énergie cinétique du liquide. Les inégalités entre les vitesses locales engendrent des contraintes de cisaillement plus ou moins intenses dans le fluide, notamment au voisinage du mobile. Ces contraintes dépendent de la vitesse de rotation du mobile, de la forme et des dimensions relatives du récipient et du mobile.

Le mélange de la masse de fluide peut avoir lieu à la pression atmosphérique, sous vide, ou même à des conditions de surpression.

La forme constructive (figure 6.5), le nombre des dispositifs et leur disposition sont fonction de la viscosité des produits à mélanger ainsi que d'autres particularités du processus se déroulant simultanément avec l'agitation.

Les agitateurs mécaniques peuvent se classer d'après :

– la forme constructive; on distingue : les dispositifs à pales planes sous ses diverses formes, à ancre, à hélice, à turbine, les vis d'Archimède;

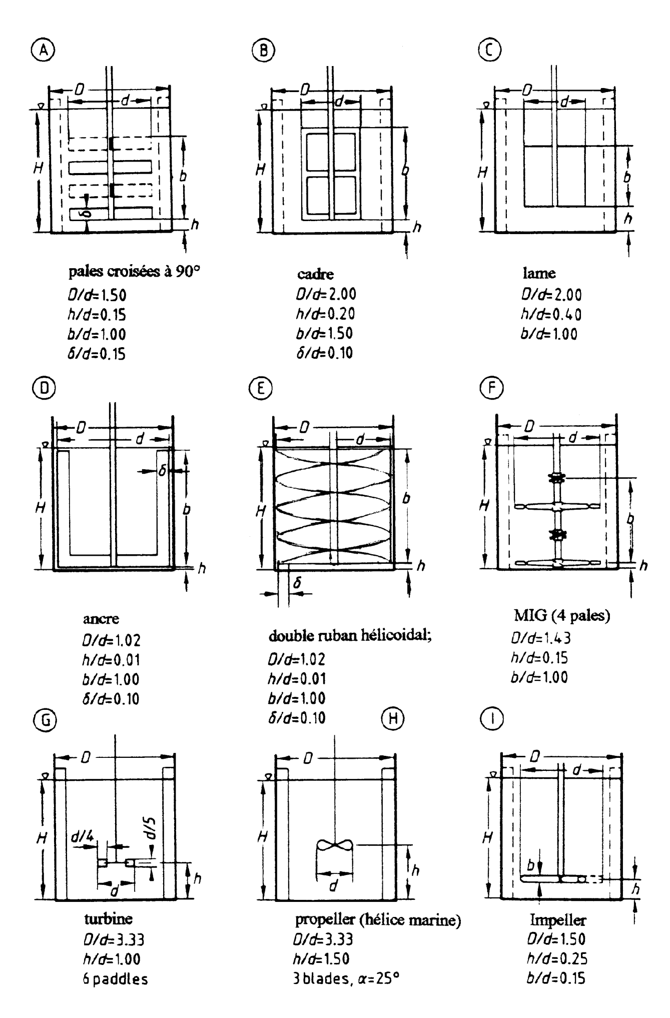


Figure 6.5 – Dimensionnement et configuration géométrique pour les agitateurs des milieux liquides pour cuve avec H/D = 1. Les anti-vortex dessinés avec ligne en tiré indiquent que l'agitateur peut être utilisé dans des appareils équipés ou non d'anti-vortex.

– la vitesse de rotation ; en fonction de la vitesse périphérique de rotation il existe des agitateurs rotatifs *lents* et *rapides*. On utilise principalement deux types d'agitateurs rapides : l'hélice et la turbine. Pour une pale plane de diamètre égal à 0,6 fois le diamètre de la cuve ($d = 0{,}6 \times D$), on peut atteindre environ 2,10 m/s au bord de la pale, alors que pour une hélice de diamètre $d = 0{,}165 \times D$, on peut disposer d'une vitesse en bout de pale égale à 7,5 m/s ;
– le type d'écoulement (circulation) prédominant induit dans la masse à agiter.

Les dispositifs mécaniques de rotation sont recommandés pour le mélange des fluides de viscosité inférieure à 2,5 Pa · s, l'efficacité diminuant sensiblement dans le cas des fluides non miscibles ou très visqueux.

6.4.2 Type d'écoulement et rayon d'action

L'effet primaire de ces agitateurs est de créer un mouvement de circulation (en circuit ouvert pour une installation en continu ou en circuit fermé pour une installation fonctionnant en discontinu) à l'intérieur de la cuve. Cette circulation peut être axiale (hélice ou *vis d'Archimède*), radiale (turbine) ou périphérique (ancre).

L'agitation à flux axial donne naissance à une vitesse dirigée parallèlement à l'axe de l'agitateur tournant (souvent confondu avec l'axe de la cuve). Les directions des vitesses sont alors de sens contraires au voisinage de l'axe et de la paroi.

L'écoulement radial est produit par les agitateurs de type turbines, les vitesses radiales étant situées dans des plans perpendiculaires à l'axe de l'agitateur. À chaque instant, elles sont centrifuges dans certaines régions, centripètes dans d'autres.

Les vitesses tangentielles sont tangentes à une circonférence centrée sur l'axe du rotor. Leur valeur absolue est proportionnelle à leur fréquence de rotation autour de l'axe et au rayon de la circonférence qu'elles décrivent.

Pour réaliser un mélange dont la phase dispersante (phase continue) au moins est liquide, l'agitation mécanique développe deux actions :
– une action de pompage dont le résultat est un macromélange,
– des actions de turbulence et de cisaillement qui assurent le micromélange, c'est-à-dire la mise en contact intime des produits à petite échelle.

Le critère déterminant du régime d'écoulement du fluide dans la cuve est le *critère de Reynolds* :

$$Re_{mel} = n_r d^2 \rho / \mu \qquad (6.6)$$

où $w = n_r d$ Re étant non dimensionnel, on doit prendre la même unité de temps pour n_r et μ. On considère :
– $Re < 10$ pour un écoulement laminaire;
– $10 < Re < 10\,000$ pour un écoulement transitoire;
– $Re > 10\,000$ pour un écoulement turbulent.

Le rapport D/d et h (distance entre le fond de la cuve et le premier élément de l'agitateur) dépendent du type de mobile. Il est permis de monter plusieurs mobiles rapides sur le même arbre si la distance entre deux éléments voisins dépasse le diamètre d décrit par l'extrémité du mobile. La condition pour le montage de plusieurs dispositifs de mélange est $H \geq 1{,}3\ D$.

L'entraînement du fluide dans un mouvement de rotation autour de l'axe de l'agitation est généralement inévitable. Pour réduire l'amplitude de ce mouvement d'ensemble du fluide et éviter la création d'un vortex on peut :
– excentrer l'arbre,
– disposer l'arbre sous un certain angle par rapport à la verticale,
– compléter l'appareil avec des *contre-pales* (*anti-vortex* ou *baffles*).

Pour rendre la circulation (vitesse) axiale plus efficace, on met parfois en place un cylindre directeur autour du mobile (tube de tirage).

Les chicanes verticales sont disposées de façon équidistante sur la circonférence du récipient; on en recommande trois ou quatre pour un diamètre de cuve $D < 6$ m et six pour $D > 6$ m. La largeur des pales anti-vortex δ est comprise entre $0{,}05D$ et $0{,}12D$, étant fonction de la viscosité du mélange.

6.4.3 Types d'agitateurs rotatifs

■ Agitateurs à pales

Ils sont utilisés pour l'homogénéisation des liquides, pour maintenir en suspension dans un liquide un solide très fin ou encore pour malaxer les pâtes. Le dispositif est constitué par un arbre vertical sur lequel sont

montées des lames plates, quatre ou six, droites, courbées ou inclinées en forme de Z ou Σ. Dans le cas des agitateurs à pales, l'action locale de mélange, qui constitue la composante principale de l'opération, se manifeste sensiblement à des vitesses de rotation élevées. L'inclinaison des pales de 30 à 45° par rapport à l'axe ou la présence des chicanes verticales ou horizontales permettent une amélioration de cet effet local en créant une turbulence supplémentaire suite à la modification de la vitesse en norme et direction.

Le dispositif à pales caractérisé par un diamètre d grand et une vitesse de rotation réduite assure un effet de circulation élevé et des gradients de vitesse petits; si d est petit et n_r assez important, on dispose de gradients de vitesse élevés et d'une capacité de circulation réduite. D'une façon générale, ces agitateurs tournent à une vitesse modérée.

■ Agitateurs à hélices et hélicoïdes

Ils sont utilisés pour l'agitation des liquides. La direction prépondérante de l'écoulement est parallèle à l'axe de l'hélice. Si l'agitateur est vertical, le liquide circule le long de l'axe dans un sens et le long des parois dans l'autre. Les trajectoires s'incurvent d'une part au fond de la cuve, et d'autre part au-dessus du mobile et avant d'atteindre la surface libre, pour assurer la continuité de l'écoulement. Une hélice répartit son débit sur toute la surface balayée par les pales. Dans des plans normaux à l'axe de l'hélice les vitesses varient du pied de la pale à son extrémité mais restent cependant assez proches de la vitesse moyenne. Les contraintes de cisaillement des hélices sont généralement moindres que celles provoquées par d'autres types de mobile.

■ Agitateurs à turbines

Elles engendrent une vive agitation dans leur voisinage, la vitesse du liquide ayant une composante radiale et une composante tangentielle. Assimilé à un jet, l'écoulement se partage en deux; le liquide longe la paroi de la cuve avant de revenir sur l'axe, une partie au-dessus du plan contenant la turbine et une partie en dessous. Une turbine radiale refoule une lame fluide dont l'épaisseur est de l'ordre de la hauteur des pales. Les contraintes de cisaillement induites sont importantes, parce

que l'épaisseur du jet est petite et parce que la vitesse est élevée par rapport à celle du liquide environnant.

6.4.4 Puissance dépensée

On peut montrer par l'analyse dimensionnelle que l'énergie fournie par un agitateur à une masse de fluide (peu ou moyennement visqueux) est une corrélation de deux nombres sans dimensions, à savoir :

$$Re = \rho n_r d^2/\mu \text{ et } Fr = n_r^2 d/g \qquad (6.7)$$

La puissance E que devra posséder le moteur électrique entraînant l'agitation fait apparaître un nombre sans dimension, N_P le *nombre de puissance* (ou le *nombre de Newton*) :

$$N_P = E/\rho n_r^3 d^5 \qquad (6.8)$$

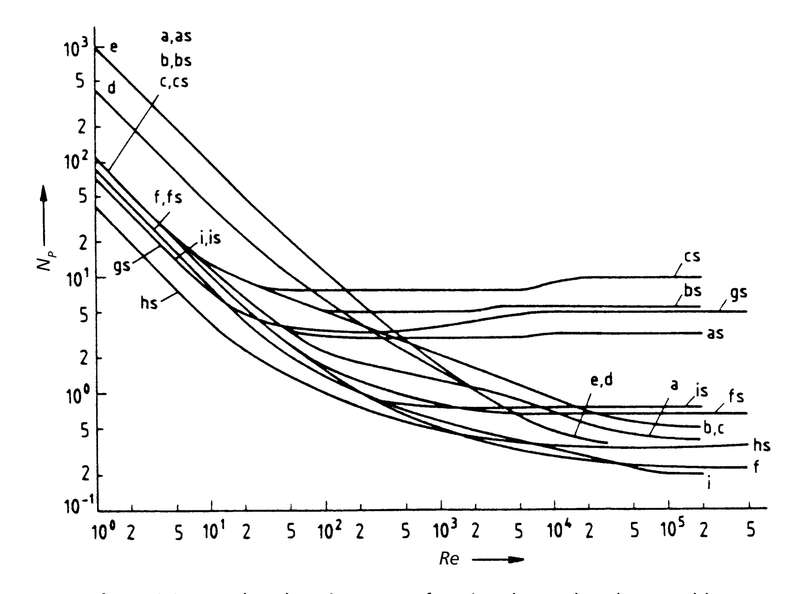


Figure 6.6 – Nombre de puissance en fonction du nombre de Reynolds.

On peut encore écrire :

$$N_P = CRe^a Fr^b \qquad (6.9)$$

ou :

$$\psi = N_P/Fr^b = C\,Re^a \qquad (6.10)$$

avec ψ le *facteur de puissance*.

Pour une cuve équipée de contre-vortex, l'influence des forces de gravité est négligeable et b tend vers 0. Le facteur de puissance ne dépend donc plus que du nombre de Reynolds (figure 6.6). C'est le cas rencontré le plus souvent dans la pratique. La formule indique que pour fournir la même énergie par unité de volume de masse à agiter, il faut tourner beaucoup plus vite dans un petit appareil que dans un gros.

6.4.5 Temps de mélange

Le *débit de pompage* définit la quantité de liquide traversant l'aire balayée par le mobile d'agitation par unité de temps. Les vitesses importantes de ce flux entraînent de proche en proche les couches voisines, engendrant le débit induit dont l'intensité dépend de la configuration géométrique de l'équipement d'agitation.

La durée de mélange est proportionnelle au rapport entre le débit de pompage engendré par un agitateur et le volume utile de la cuve. Cette durée n'a de signification que si un degré d'homogénéisation est imposé. Il est donc possible d'écrire :

$$t_{mel} = \frac{G_p}{V_u} = \frac{V_u}{N_G n_r} d^3 \qquad (6.11)$$

avec $N_G = G_p/n_r d^3$ (*nombre de débit*) un coefficient de pompage caractérisant le débit de pompage et par conséquent l'effet d'homogénéisation lié à la mise en mouvement du fluide par le mobile, et d le diamètre caractéristique du mobile (en m).

La durée de mélange dépend, d'une part, des propriétés physiques des liquides (notamment de la viscosité) et, d'autre part, des caractéristiques géométriques et cinématiques des dispositifs d'agitation (rapport hauteur/

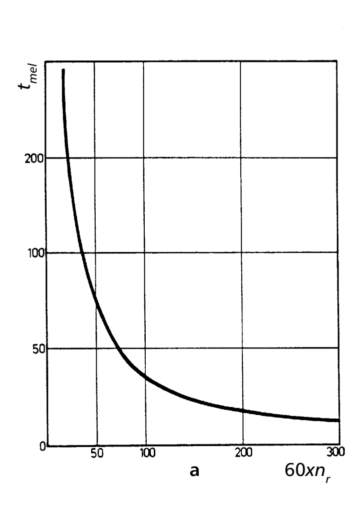
diamètre de la cuve, nombre de pales anti-vortex, type et position relative dans la cuve de l'organe tournant, fréquence de rotation).

Le produit de la fréquence de rotation n_r par la durée de mélange définit le *nombre de mélange* :

$$N_{mel} = n_r t_{mel} \tag{6.12}$$

qui est à peu près constant pour un système donné, si l'on opère en régime turbulent. Ce critère est essentiellement fonction de *Re* (et donc de la viscosité). Pour des turbines ou hélices marines N_{mel} est compris entre 20 et 100.

La valeur obtenue pour le groupe $n_r\, t_{mel}\, d^3/ V_u$, proportionnelle au nombre de recirculations du fluide dans le volume total V_u, serait située entre 2 et 3.



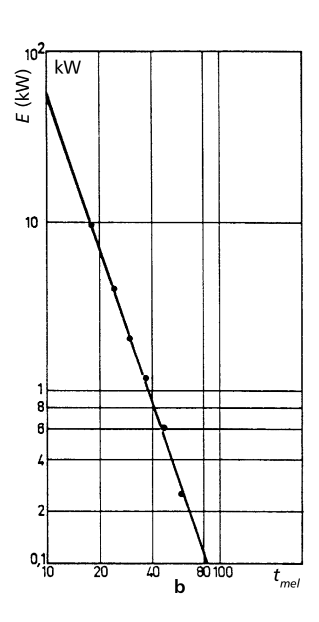


Figure 6.7 – Durée de mélange en fonction :
a) de la vitesse de rotation du mobile; b) de la puissance nécessaire.

Le temps de mélange dont il était question jusque-là concerne des appareils fonctionnant en discontinu. Pour un système travaillant en continu, le temps de mélange sera généralement inférieur à celui obtenu en cuve fermée.

Les figures 6.7.a et 6.7.b montrent que la durée de mélange est dépendante de la vitesse de rotation du mobile et de la puissance dépensée.

La technique de base pour la mesure de la durée de mélange est l'observation de l'évolution d'une *propriété* du fluide après avoir introduit dans le système une *perturbation*. Les principales méthodes de mesure utilisées sont :

– la méthode colorimétrique, qui permet l'observation d'un changement de coloration après avoir introduit dans la cuve un indicateur coloré;
– la méthode thermique, qui, à l'aide des thermocouples, suit l'évolution de la température en fonction de temps;
– la méthode des traceurs, qui consiste à disséminer à l'intérieur du fluide de petites particules et ensuite à observer l'homogénéisation de la concentration;
– la méthode conductimétrique, fondée sur la variation de la conductivité électrique de la masse fluide dans laquelle on a injecté une petite dose d'un électrolyte fort (H_2SO_4).

6.4.6 Transfert de chaleur

Les transferts thermiques vers ou hors de l'appareil de réaction sont dans la majorité des cas prépondérants pour de nombreuses opérations, et l'agitation mécanique du milieu liquide réactionnel stimule ces échanges de manière intense.

Le flux de chaleur transféré est donné par l'équation commune à tout transfert thermique :

$$Q = k_s S \Delta T_m \tag{6.13}$$

avec ΔT_m la différence entre la température moyenne de la paroi métallique et la température moyenne du milieu agité (en °C); et dans laquelle le coefficient d'échange global s'exprime par :

$$1/k_s = (1/\alpha_i) + (\delta/\lambda) + (1/\alpha_e) \tag{6.14}$$

avec α_i le coefficient d'échange thermique par convection *liquide – paroi* (en $W/m^2 \cdot K$) ; α_e le coefficient d'échange thermique par convection *paroi – fluide* caloporteur (en $W/m^2 \cdot K$) ; δ l'épaisseur de la paroi métallique (en m) ; λ la conductivité thermique (en $W/m \cdot K$).

L'agitation mécanique uniformise les températures dans la masse du liquide agité permettant ainsi une amélioration du coefficient α_i dont l'influence est généralement prépondérante.

Si le *nombre de Reynolds* est supérieur à 200, le coefficient α_i se détermine à partir de *l'équation de Nusselt* :

$$Nu = C_1 \, Re \, Pr \, (\mu/\mu_p)^n \quad (6.15)$$

où n, pour chauffage et refroidissement, aura les valeurs 0,14, 0,18 et 0,24.

La constante C_1 dépend des conditions opératoires, des propriétés physiques des produits brassés ainsi que du type de mobile utilisé et de l'existence d'anti-vortex :

– pour cuves sans pales anti-vortex, C_1 varie de 0,35 à 0,40 ;
– pour cuves agitées – courant axial (propeller), C_1 = 0,50 ;
– pour cuves agitées – courant radial (cadre et turbine), C_1 = 0,75 – 0,80.

6.4.7 Vitesse critique d'un agitateur

Quel que soit le type de montage de l'agitateur, il existe une *vitesse critique* qui le soumettrait à des contraintes élastiques liées au phénomène de fréquence de vibration propre de la ligne d'arbre équipée de ses organes d'agitation.

À cette fréquence de vibration naturelle, l'amplitude des vibrations est telle que l'arbre peut se rompre. Il importe de choisir les dimensions de l'ensemble de l'équipage mobile de telle sorte que les vitesses effectives de rotation s'éloignent de la zone incertaine qui encadre la vitesse critique calculée. La plupart des équipements industriels d'importance travaillent en deçà de cette zone, soit en *régime hypocritique*. Le fonctionnement en *régime hypercritique* doit être réservé à des cas particuliers soigneusement étudiés.

On estime qu'un ensemble d'agitation préalablement équilibré doit tourner à une vitesse telle que :

$$N < N_{cr} \text{ ou } N > 1{,}3 N_{cr} \quad (6.16)$$

7 • FRAGMENTATION DES SOLIDES

7.1 Généralités

La *fragmentation mécanique* (ou *comminution*) regroupe l'ensemble des opérations ayant pour but de réaliser, grâce à des actions mécaniques appropriées, la division d'une masse solide en fragments de dimensions maximales déterminées et ainsi augmenter la surface de particules solides, ou encore, la réduction jusqu'à un plus petit calibre d'un ensemble déjà fragmenté.

L'objectif principal du broyage est la production de particules ayant une caractéristique granulométrique donnée, exprimée par le pourcentage de particules plus petites qu'une certaine dimension (*finesse*) ou par la surface spécifique.

Dans l'industrie chimique, on est souvent conduit à fragmenter les solides, au choix :

– avant de les faire entrer en réaction pour faciliter la manutention;
– pour augmenter la réactivité vis-à-vis du processus ou de les faire passer en solution (les solides réagissent ou se dissolvent d'autant plus rapidement que leur surface spécifique est plus grande; cette surface augmente par fragmentation);
– au moment où on les fait entrer en réaction (dosage, homogénéisation) ou lorsqu'on les mélange entre eux;
– ou au contraire à la fin du processus de fabrication, pour leur donner la forme pulvérulente sous laquelle ils doivent être vendus (conditionnement).

Par exemple, dans les cimenteries, l'objectif est la production de surface spécifique, pour obtenir soit une bonne réactivité de clinkérisation

pour les matériaux crus, soit une résistance mécanique spécifiée pour le ciment.

Dans l'industrie minière, le concassage vise principalement à faciliter la manutention du minerai et à le préparer pour la fragmentation ultérieure, tandis que le broyage vise à libérer les minéraux de valeur de la gangue afin que la séparation des minéraux devienne techniquement et économiquement faisable.

Le *taux de réduction* se définit comme le rapport des dimensions des particules avant et après fragmentation. Les dimensions des particules que l'on prend comme références peuvent être, soit les dimensions moyennes des particules, soit celles des plus grosses particules, soit encore celles correspondant à l'ouverture du tamis qu'une quantité déterminée (par exemple 80 à 85 %) du produit non broyé et du produit broyé peut traverser.

7.1.1 Méthodes de fragmentation

Selon les dimensions des morceaux du produit initial, le taux de réduction à atteindre et la dureté de la matière, l'opération est réalisée par concassage, par broyage, par pulvérisation, par micronisation ou par désintégration. La fragmentation couvre une gamme d'opérations dont la terminologie habituelle est définie ci-après :

– le *concassage* consiste en la fragmentation de corps assez durs en morceaux de 2 à 20 mm ;
– le *broyage* conduit à la production de particules de diamètre compris entre 0,1 et 2 mm ;
– la *pulvérisation* des matières dures conduit à des particules de diamètre inférieur à 0,1 mm ;
– la *micronisation* produit des particules de diamètre proche du micron ;
– la *désintégration* est la réduction des dimensions de matières tendres agglomérées ou fibreuses.

Le terme de broyage est couramment utilisé pour dénommer l'ensemble des opérations de fragmentation des solides assez durs ; il englobe donc les termes qui viennent d'être définis ci-dessus. Le mot « broyage »

permet cependant de définir avec une certaine précision la nature de l'opération en le faisant suivre d'un adjectif approprié. C'est ainsi que le « broyage grossier » équivaut au concassage, le « broyage fin » à la pulvérisation, et le « broyage ultrafin » à la micronisation.

Du point de vue pratique, l'aptitude à la fragmentation d'une matière est caractérisée, outre sa granulométrie de départ, par la *dureté*, la *compacité* et la *friabilité* (résistance à la compression, à la flexion, au choc).

La dureté d'un composé se définit par rapport à la dureté d'un autre composé : un solide est plus dur qu'un autre s'il le raye et s'il n'est pas rayé par lui. Mohs a ainsi défini une *échelle* qui porte son nom, allant de 1 à 10, constituée à partir de minéraux allant du moins dur (talc) jusqu'au plus dur (diamant). La dureté conditionne l'usure et donc la durée de vie du matériel.

La friabilité se définit par la facilité avec laquelle une substance peut être brisée par percussion. Il n'y a pas de rapport entre dureté et friabilité ; par exemple, les matières plastiques ne sont, en général, ni dures ni friables, le charbon est tendre et friable, le diamant est très dur et assez friable. L'*indice de Hardgrove* exprime la friabilité en fonction de la masse du passant à travers une maille de 200 mesh (le mesh, sans dimension, représente l'ouverture de maille des tamis ; norme NEX 11-508).

7.1.2 Modes d'action

La fragmentation des solides est réalisée au cours d'opérations mécaniques qui, selon la nature de la matière et le type d'appareil utilisé, font appel à :
– la compression, notamment dans le concassage ;
– la percussion (ou choc), surtout dans la pulvérisation, mais aussi dans le broyage moyen ou fin ;
– l'attrition ou abrasion (usure par frottement) dans le broyage moyen ou fin de produits tendres ;
– le cisaillement ;
– l'arrachement, notamment pour les matières molles.

Ces divers modes d'action peuvent être mis en œuvre seuls ou simultanément. Pour les substances très dures, la compression et la percussion

sont très efficaces. Pour les substances friables, le processus par cisaillement est préférable.

Les particules formées par cisaillement ont des formes très irrégulières, tandis que celles formées par attrition sont plus régulières. Néanmoins, on peut dire qu'en général les particules obtenues par broyage ont des grosseurs variables et des formes plus ou moins irrégulières. La définition de leurs dimensions est donc imprécise. Pour avoir un sens, la définition de la particule moyenne doit être bien précise, et le pourcentage de grains correspondant à cette dimension doit être évalué par des méthodes bien déterminées.

Les particules obtenues sont d'autant plus éloignées de la forme sphérique, et de dimensions d'autant plus différentes que le taux de réduction est plus important. Par ailleurs, le débit des broyeurs diminue lorsque le taux de réduction augmente, car il faut alors augmenter le temps de séjour des particules dans le broyeur.

Le taux d'humidité acceptable dépend du type de broyeur et du degré de finesse recherché. Plus cette finesse est grande, plus les exigences quant à la siccité du produit sont élevées.

Puisque le séchage est une opération onéreuse et difficile, le broyage humide est réalisé uniquement si :

– le produit à fragmenter est déjà sous forme de suspension;
– le produit final est souhaité sous forme de suspension;
– le produit à traiter est finement divisé et présente une tendance à l'agglomération;
– la matière est explosive ou toxique.

Les propriétés abrasives de certaines particules conduisent à une usure rapide des pièces et des revêtements des broyeurs. Il faut tenir compte de la présence éventuelle de quantités même minimes de produits durs ou abrasifs dans des solides faciles à broyer, cette présence pouvant modifier fortement les performances de l'appareil notamment du point de vue de la durée de vie des parties broyantes.

Le broyage est utilisé essentiellement dans les industries cimentière, minérale, du charbon, chimique et l'industrie céréalière.

7.2 Conditions et techniques de broyage

7.2.1 Broyage discontinu ou continu

Le broyage peut être conduit de deux manières bien distinctes, en *discontinu* ou en *continu*.

Dans le premier cas, la charge introduite dans la machine y demeure jusqu'à ce qu'elle atteigne le degré de finesse désiré. La capacité d'un broyeur fonctionnant en discontinu est faible et l'on n'opère ainsi que pour de petites quantités de matières.

Lors du broyage en continu, l'alimentation s'effectue à une vitesse telle que la matière parvient à la finesse voulue pendant la traversée de l'appareil. Le soutirage étant continu, la durée de séjour dans le broyeur est relativement courte. On réduit ainsi la formation inévitable de produits trop fins. Mais dans le produit soutiré se trouve toujours une certaine proportion de matière insuffisamment réduite. Cette dernière est séparée (par tamisage ou par sélection au moyen d'un fluide) et elle est recyclée.

7.2.2 Calibrage

La fragmentation des particules est aléatoire, car elle dépend largement de la probabilité d'impact entre corps broyants et particules, ou de la friction abrasive entre particules ou entre particules et corps broyants. Le produit obtenu contient alors un large spectre de dimensions de particules. Il est donc habituel de coupler les broyeurs à des unités de classification par dimensions (hydrocyclones ou tamis vibrants) pour obtenir un produit mieux calibré.

Un broyeur ne peut en une seule passe pulvériser complètement le matériau entrant. Il faut donc procéder à une séparation et à un recyclage, ou encore laisser stagner le produit non conforme à l'intérieur du broyeur jusqu'à l'obtention du résultat désiré, en n'extrayant de la machine (par un courant d'air dosé) que les seuls produits ayant atteint la finesse souhaitée.

7.2.3 Circuit ouvert ou fermé

Enfin, on doit rappeler la distinction entre broyage en *circuit ouvert* (produits passant une seule fois dans un broyeur donné) et broyage en *circuit fermé* (produits contrôlés dès leur sortie du broyeur avec retour à l'entrée de ce dernier des fragments insuffisamment réduits).

■ Circuits ouverts

Dans les circuits ouverts, le produit du broyeur constitue aussi le produit du circuit. Dans ce type de circuit sans classificateur, on ne peut régler la granulométrie du produit qu'en agissant sur les variables d'entrée du broyeur. Le débit d'alimentation doit être assez faible pour assurer aux particules un temps de séjour dans le broyeur qui permette d'éliminer les plus grosses particules, mais cela peut donner lieu au surbroyage d'autres particules. En général, on obtient des répartitions granulométriques de grande dispersion et une utilisation non optimale de l'énergie de broyage.

■ Circuits fermés

Dans les circuits fermés, le matériau de dimensions convenables est immédiatement retiré du circuit par un classificateur alors que les morceaux grossiers retournent au broyeur (*charge circulante*).

7.2.4 Broyage humide ou séchant

Un taux d'humidité inférieur à 3 ou 4 % peut favoriser le broyage, tandis qu'un taux compris entre 5 et 50 % est sûrement défavorable. Il y a alors risque de formation de pâtes, et de blocage du broyeur (bourrage). Si le taux d'humidité se trouve entre ces limites, soit on sèche ou on effectue un *broyage séchant*, soit on ajoute de l'eau pour dépasser le taux de 50 % ; on effectue ainsi un *broyage humide*. Ce broyage peut être facilité en ajoutant, pour moins de 1 % de la masse totale, certains phosphates ou silicates.

Dans certains cas, il est possible d'utiliser des adjuvants de pulvérisation (produits qui facilitent le broyage à sec, lorsqu'ils peuvent être ajoutés sans inconvénient ; 0,03 à 0,07 % de sels de triethanolamine, ou sels de calcium en solution aqueuse à 10 ou 15 % ; le sel est ensuite éliminé par lavage à l'eau). Le charbon, le graphite peuvent également être utilisés.

7.2.5 Additifs de broyage

Lors d'opérations de broyage ultrafin en voie humide dans un broyeur à billes, la fluidité du milieu joue un rôle très important dans le transport des particules à l'intérieur de la chambre de broyage. La présence d'additifs rend le milieu moins visqueux, ce qui augmente la possibilité offerte aux particules d'atteindre les zones de contrainte et augmente de ce fait la probabilité de capture des particules entre les billes. L'agglomération des fines particules est aussi réduite quand un additif est adsorbé à la surface des particules, et en l'absence d'agglomération, le broyage peut a priori s'exercer jusqu'à une taille plus infime : l'énergie utilisée pour casser les agrégats étant utilisée pour fragmenter les particules individuelles. La diminution des forces attractives entre particules entraîne enfin une meilleure dispersion des particules. Ceci a pour effet d'améliorer l'écoulement du milieu, d'empêcher ou de limiter les effets de colmatage et d'accroître l'efficacité globale du procédé. Les additifs utilisés pour le broyage en voie humide sont essentiellement des polymères hydrosolubles, chargés ou neutres ou des copolymères. La modification du pH de la suspension permet sur certains produits de favoriser les répulsions électrostatiques en créant une barrière d'énergie et de contribuer ainsi à une stabilisation électrostatique des fragments fins produits au cours du broyage.

7.2.6 Taux de réduction

Le taux de réduction est limité à un rapport de 4/1 pour les concasseurs et peut même dépasser 100/1 pour les broyeurs. Ainsi, lorsque le taux de réduction à assurer est important, il est nécessaire de disposer plusieurs types d'appareils en série. Cela permet non seulement d'optimiser le fonctionnement de chaque broyeur, mais encore de réduire notablement la proportion de fines. En effet, la classification à la sortie du premier étage conduit à :

– un refus à recycler dans ce premier étage ;
– une fraction principale qui est introduite dans le deuxième étage ;
– une fraction de produit plus fin, que l'on introduit dans le troisième étage.

Il n'y a donc, en fait de fines inutilisables, que celles qui sortent du dernier étage. Dans le cas de broyage à étage, on parle de préconcassage, de concassage, de broyage primaire, secondaire…

7.2.7 Consommation énergique

On ne dispose pas d'une relation permettant de calculer d'une manière satisfaisante l'énergie qu'il faut réellement dépenser pour effectuer un broyage donné. Ce qui est certain, c'est que l'opération de broyage a un très faible rendement énergétique (de l'ordre de 1 %), et que cette énergie croît proportionnellement à la surface nouvellement créée dans la matière fragmentée.

La puissance mécanique nécessaire à augmenter de dX la dimension initiale X d'une particule s'écrit :

$$\frac{dE}{dX} = -\frac{C}{X^n} \qquad (7.1)$$

où :

- E est le travail de réduction de la matière à fragmenter, proportionnel à l'augmentation de surface;
- C et n sont des constantes dépendant du type et de la dimension du produit à broyer, ainsi que du type d'appareil.

Rittinger propose une relation pour le calcul du travail E des concasseurs ($n = 2$) :

$$E = K_R[(1/X_2) - (1/X_1)] \qquad (7.2)$$

avec :

- K_R la constante de Rittinger;
- X_2 et X_1 les dimensions moyennes des particules à l'état final, respectivement initial.

Cette relation est vérifiée pour toute une gamme d'opérations de broyage.

Bond, suite à la corrélation de certaines données expérimentales, propose l'expression suivante pour de grandes quantités de produit (équation 7.1 avec $n = 1,5$) :

$$E = K_B\left[\frac{1}{X_2^{1/2}} - \frac{1}{X_1^{1/2}}\right] \qquad (7.3)$$

dans laquelle K_B est la *constante de Bond*.

Afin d'utiliser la relation (7.3), Bond propose un *indice énergétique* défini comme l'énergie consommée en kilowattheures par tonne (kWh/t) pour arriver à la réduction totale de la matière considérée (80 % en poids passant au tamis de 100 μm), depuis une dimension initiale théoriquement infinie.

7.3 Appareillage

De nombreux appareils ont été développés, en fonction plutôt d'une longue expérience pratique que d'une théorie scientifique cohérente.

Les facteurs déterminants dans le choix d'un équipement de fragmentation des solides sont :

– les dimensions (finesse) des matières à diviser ;
– les fonctions requises (fragmentation, fragmentation et classification, fragmentation et séchage) ;
– la distribution des particules formant le produit ;
– la capacité de débit en tonnes par heure (t/h) ;
– l'usure et la maintenance de l'équipement ;
– les propriétés de la matière : dureté, abrasivité, adhésivité, inflammabilité, toxicité, densité ;
– le taux d'humidité.

Les broyeurs sont des appareils travaillant souvent dans des conditions dures, et qui par suite sont robustes et entraînés par des moteurs puissants. Ils comportent parfois un volant d'inertie et présentent l'inconvénient d'être assez bruyants. Les parties de l'appareil utilisées pour le broyage sont revêtues d'un blindage en acier dur qui doit pouvoir être remplacé facilement.

7.3.1 Classement des appareils

Il est possible de classer les appareils en cinq grandes catégories, en fonction de leur mode d'action sur les matières traitées (nature des forces qu'ils mettent en œuvre) :

– appareils opérant par écrasement (compression lente ou compression avec choc modéré) : concasseurs à mâchoires, giratoires, à cône giratoire,

à cylindres, broyeurs à meules, broyeurs à cylindres lisses, cannelés ou dentés ;
– appareils opérant par frottement (râpage) et par friction (attrition) : broyeurs à cylindres cannelés ou striés, broyeurs à billes, broyeurs à cuve vibrante ;
– appareils opérant par percussion : broyeurs à marteaux, broyeurs à broches, broyeurs à jet d'air, broyeurs à lits fluidisés ;
– appareils opérant par cisaillement, hachage ou déchiquetage : broyeurs à couteaux, moulins à disques ;
– appareils opérant par actions combinées (compression, percussion, frottement) : broyeurs à boulets cylindriques et biconiques, broyeurs vibrants, broyeurs à barres.

Le broyage, qui doit être méthodique, c'est-à-dire accompagné d'un triage séparant les parties qui ont déjà atteint la dimension recherchée dans l'appareil en action, comprend en général trois stades : le *dégrossissage* jusqu'aux dimensions d'une noix, le *broyage* proprement dit jusqu'à la dimension d'un grain, et le *finissage* jusqu'à l'état de poussière. Les broyeurs sont souvent combinés avec des appareils de tamisage, de sorte que le produit broyé ne sorte de l'appareil qu'après avoir atteint la finesse voulue. Ces appareils sont appelés *broyeurs tamiseurs*, *broyeurs sélecteurs*, *pulvérisateurs séparateurs*.

Dans ce qui suit, nous verrons une description de quelques appareils en fonction du type de fragmentation, à savoir la *fragmentation grossière* (concasseurs), la *fragmentation fine* et *ultrafine* (broyeurs).

7.3.2 Concasseurs

■ Concasseurs à mâchoires

Dans les *concasseurs à mâchoires* (figure 7.1), le produit à traiter arrive à la partie supérieure de l'appareil et la fragmentation a lieu entre deux plans en forme de V, l'un fixe et l'autre animé d'un mouvement oscillant. La mâchoire mobile pivote sous l'action d'un système excentrique, autour d'un axe situé dans la partie supérieure du plan (concasseur à

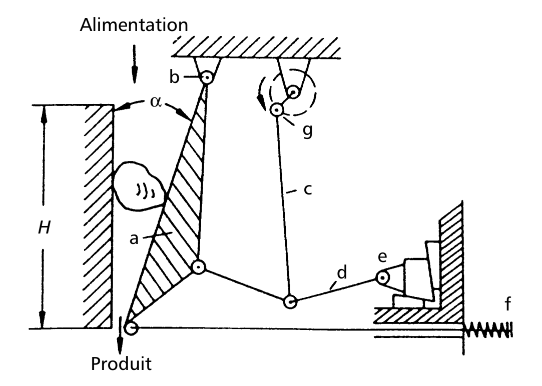


Figure 7.1 – Concasseur à mâchoires :
a) mâchoire mobile (oscillante); b) support de mâchoire; c) bielle;
d) levier articulé; e) articulation de la plaque mobile;
f) ressort de rappel; g) arbre portant (excentrique).

double effet), ou bien elle constitue la bielle elle-même (concasseur à simple effet).

À chaque mouvement de la mâchoire mobile, la matière réduite descend vers la fente entre les parties inférieures des mâchoires; l'ouverture de cette fente déterminant le degré de fragmentation. De forme rectangulaire, l'ouverture ne peut admettre que des blocs dont la plus grande dimension est nettement inférieure à la plus petite dimension de la section d'entrée. Par exemple, on alimentera un concasseur de 500 × 300 mm avec des morceaux qui ne doivent pas dépasser 250 mm dans leur plus grande dimension. Le paramètre le plus important dans ce type d'opération est l'angle d'écrasement qui doit être situé entre 14 et 22° afin que les particules restent accrochées par friction aux mâchoires quand on applique la charge.

■ Concasseurs giratoires

Les *concasseurs giratoires* sont, eux, constitués de deux cônes emboîtés tournant et oscillant dans une cuve très robuste. Le cône extérieur est fixe et

son sommet est dirigé vers le bas. Le sommet du cône intérieur mobile est dirigé vers le haut. Comme les axes des deux cônes ne coïncident pas exactement, le mouvement de précession rapproche et écarte les parois. L'angle entre l'axe du cône et la verticale est d'environ 1 à 3°. L'ouverture a une forme annulaire, et un concasseur de 300 mm d'ouverture peut admettre des morceaux ayant en moyenne les dimensions 150 × 200 × 250 mm.

Le débit d'alimentation est de 35 à 3 500 t/h pour une consommation en énergie de 0,15 à 0,5 kWh/t pour des particules dont la taille finale (X_2) varie de 25 à 250 mm (X_1 varie de 150 à 1 800 mm).

Concasseurs coniques

Dans les *concasseurs coniques* (figure 7.2), les sommets des deux cônes sont dirigés vers le haut. Le mouvement excentrique du cône mobile, ajouté au mouvement circulaire de celui-ci, provoque l'action de fragmentation par compression sur la paroi fixe. Ces appareils constituent souvent

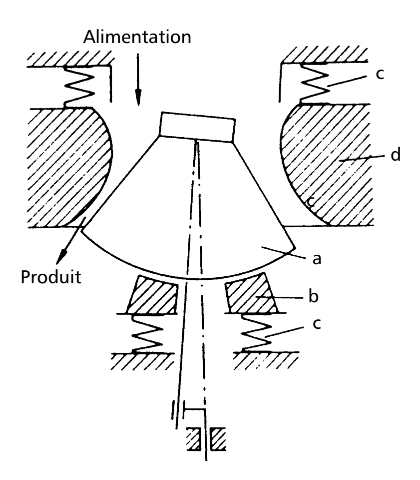


Figure 7.2 – Schéma d'un concasseur à cône tête courte : a) cône; b) blindage; c) ressort; d) carter.

le dernier étage de concassage et peuvent être réglés pour concasser en dessous de 1 cm (granulateurs).

Suivant la forme de la chambre de concassage, il existe le concasseur à « cône tête standard » et le concasseur à « cône tête courte ». Cette dernière variante présente une chambre dont le profil est moins évasé et permet des réglages plus serrés.

Le débit d'alimentation est de 10 à 600 t/h pour une consommation en énergie de 0,4 à 2,2 kWh/t pour des particules dont la taille finale (X_2) varie de 5 à 40 mm (X_1 = 25 à 300 mm).

■ Concasseurs à cylindres

Dans les *concasseurs à cylindres* (figure 7.3), le matériau est introduit entre deux cylindres horizontaux et parallèles d'acier tournant en sens opposés; l'un des cylindres tourne sur paliers fixes, l'autre étant monté sur des paliers pouvant glisser horizontalement (maintenus par des ressorts) afin de permettre l'écartement des cylindres qui peut être ajusté (finesse du produit) et le passage éventuel d'un morceau très dur. La surface cylindrique peut être lisse, cannelée ou dentée. Le rapport de réduction est très faible, de 1,5 à 2 pour un circuit fermé.

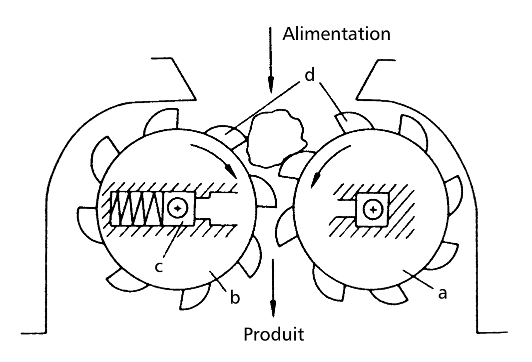


Figure 7.3 – Concasseur à deux cylindres :
a) cylindre à support fixe; b) cylindre à support mobile;
c) dispositif d'écartement du cylindre; d) dents.

Il existe une formule (proposée par Blanc) qui donne la production horaire du concasseur à cylindres :

$$G = 3\,600 \rho K w L e \qquad (7.4)$$

avec G la capacité théorique de production, en tonnes par heure (t/h), ρ la masse volumique du matériau (en tonnes par mètre cube : t/m^3), K le facteur de rendement compris entre 0,2 et 0,35, w la vitesse de rotation des cylindres, en mètres par seconde (m/s), L la longueur des cylindres (en mètres), e l'écartement des cylindres (en mètres).

Concasseurs à marteaux

Les *concasseurs à marteaux* (figure 7.4) peuvent également être qualifiés de broyeurs ; un rotor, tournant à grande vitesse, est muni de marteaux qui projettent les fragments contre le blindage. Les marteaux, se présentant sous différentes formes, sont attachés au rotor par l'intermédiaire des pivots. Ainsi, en contact avec des gros morceaux très durs, ils peuvent dévier. Le diamètre des rotors peut atteindre 3 m, pour une production par exemple de 1 500 t/h de calcaire. La vitesse périphérique varie de 20 à 50 m/s.

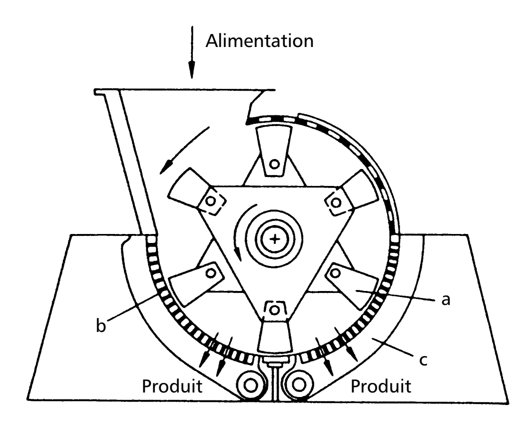


Figure 7.4 – Schéma d'un concasseur à marteaux articulés : a) rotor à marteaux ; b) grille de décharge ; c) support de grille.

7.3.3 Broyeurs

Les broyeurs sont classés selon la nature et la forme des corps broyants.

■ Broyeurs à meules

Le *broyeur à meules* (figure 7.5) est un appareil en général à fonctionnement discontinu dans lequel on travaille par charges; deux grosses roues, généralement en fonte, sont appuyées sur une assiette circulaire (piste de broyage), contenant le produit à broyer, et entraînée par un arbre vertical.

D'autres variantes sont le broyeur vertical à billes et le broyeur pendulaire à rouleaux centrifuges. Les meules, au nombre de trois ou six, sont suspendues autour d'un arbre tournant et se plaquent contre la paroi sous l'effet de la force centrifuge.

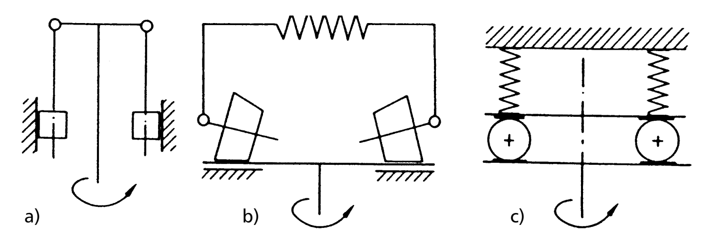


Figure 7.5 – Schémas de broyeurs à meules : a) pendulaires, à rouleaux centrifuges; b) vertical à meules et piste rotative; c) vertical à billes et piste rotative.

■ Broyeurs à boulets

Le *broyeur à boulets* (figure 7.6) est constitué d'un cylindre creux (dont les dimensions peuvent atteindre jusqu'à 18 m de longueur et 6 m de diamètre), partiellement rempli de boulets (sphères) en acier, et du matériau à broyer; le cylindre tourne sur lui-même et le produit est moulu sous l'effet des chocs entre boulets et des boulets contre la paroi.

Afin d'éviter un surbroyage, qui augmente considérablement la consommation d'énergie, on fait fonctionner le broyeur en circuit fermé sur un appareil de classification. Le matériau grossièrement fragmenté est séparé dans le classificateur; la fraction fine est soutirée, tandis que les particules grossières sont réintroduites dans le broyeur.

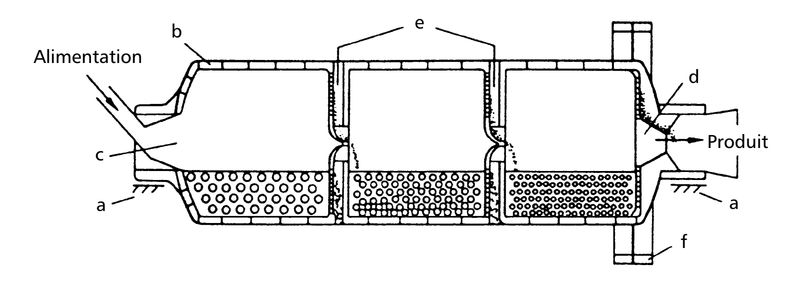


Figure 7.6 – Section verticale dans un broyeur à boulets à trois compartiments : a) cylindre avec blindage; b) diaphragme intermédiaire avec poussoir; c) compartiments; d) tubulure de décharge; e) mécanisme d'entraînement.

Le facteur essentiel influençant ce type d'appareil est la *vitesse critique* de rotation, qui est définie comme la vitesse angulaire minimale de centrifugation d'un solide placé sur la périphérie du broyeur et soumis aux seules forces de la pesanteur et centrifuge (figure 7.7) :

$$n_{cr} = \frac{42,3}{D^{1/2}} \tag{7.5}$$

avec D le diamètre du cylindre.

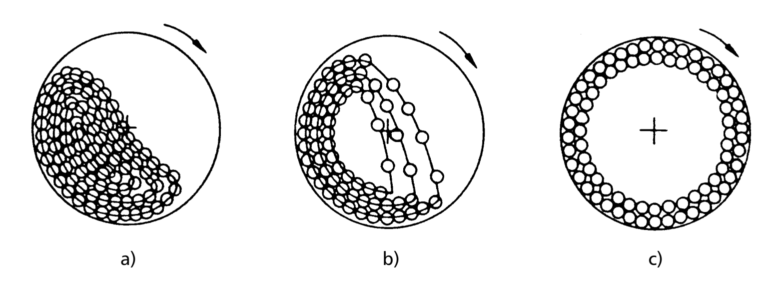


Figure 7.7 – Types de mouvement dans un broyeur à boulets : a) en cascade; b) en cataracte; c) centrifuge.

L'efficacité devient maximale lorsque la vitesse de rotation est comprise entre 70 et 80 % de la vitesse critique.

Le rapport L/D du cylindre est généralement inférieur à 1,5 ; si le rapport dépasse cette valeur, l'appareil est appelé « tube broyeur ».

Le débit de produit traité peut atteindre 500 t/h pour un dispositif travaillant en circuit fermé.

Des variantes des broyeurs à boulets peuvent comporter plusieurs compartiments (habituellement deux ou trois) contenant des corps broyants de dimensions différentes.

■ Broyeurs à barres

Dans les *broyeurs à barres*, les corps broyants sont des cylindres en acier. La fragmentation y est moins poussée que dans un broyeur à boulets, et la distribution granulomètrique plus serrée. Les dispositifs de ce type fonctionnent souvent en circuit ouvert (sans classificateur). Ils ont un rapport L/D supérieur à 1,5 ; le diamètre des barres peut varier de 12,7 à 5 cm.

■ Broyeurs autogènes

Les *broyeurs autogènes* (*autobroyage*) utilisent comme corps broyants de gros fragments du produit à broyer, la fragmentation se faisant par percussion et frottements réciproques ; l'addition de quelques boulets en acier (*broyeurs semi-autogène*) est toutefois souvent indispensable.

Le broyage autogène présente deux avantages :

– consommation réduite en billes d'acier ;

– diminution du nombre d'étages de concassage et de broyage.

Le diamètre de ces appareils, qui travaillent souvent à sec, peut atteindre 14 m (rapport longueur/diamètre de 0,25-0,4) pour un rapport n/n_{cr} qui varie de 0,75 à 0,8 et une consommation énergétique allant jusqu'à 15 MW.

7.3.4 Dispositifs à jet d'air

Les *dispositifs à jet d'air* (figure 7.8) sont généralement utilisés dans le but d'obtenir un produit finement divisé à partir d'un produit déjà broyé et

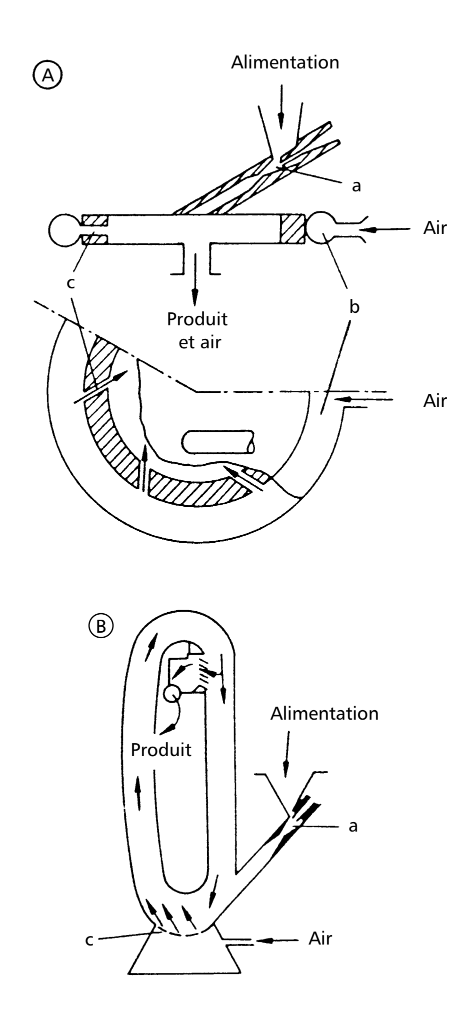


Figure 7.8 – Schémas du broyeur à jet d'air en spirale (A) et à tube ovale (B) : a) injecteur; b) tuyau d'admission de l'air; c) buses d'injection.

lorsque les autres appareils ne donnent pas satisfaction. En effet, la consommation en énergie des broyeurs à jet d'air est extrêmement onéreuse. Appelé encore pneumatique, le broyage à jet d'air est autogène car il n'y a pas de corps broyants.

Le type à jet d'air en spirale est réalisé d'une chambre cylindrique plate (diamètre jusqu'à 800 mm) dont la périphérie comporte des buses qui injectent de l'air, gaz ou vapeur d'eau à grande vitesse (500 à 1 200 m/s). Il résulte ainsi un courant en spirale. L'alimentation en produit à broyer dont le débit va de 1 à 50 kg/h se fait frontalement, soit grâce à un injecteur à gaz, soit par une vis sans fin. Dans la zone centrale de la chambre a lieu une sélection des particules ; les grosses sont dirigées par la force centrifuge vers la zone périphérique dans laquelle l'énergie des jets est maximale et où s'effectue le broyage. Les particules plus fines (moins de 20 μm) sont entraînées par le courant gazeux vers l'ouverture axiale d'évacuation. La consommation d'énergie varie de 300 à 3 000 kWh/t. Elle est déterminée par le compresseur d'air et le mode d'accélération des particules. La variante à tube ovale combine broyage et classification.

7.4 Criblage

Le *criblage* est une opération unitaire qui permet de séparer un volume de fragments de matière suivant leur dimension en deux (ou plusieurs) parties. Pour cela, on utilise une surface perforée (*surface criblante*) qui laisse passer les fragments de dimensions inférieures aux dimensions des perforations et qui retient les fragments de dimensions supérieures. Le but du criblage peut être assez divers :

– séparer les plus gros fragments avant de les retraiter pour améliorer une fragmentation insuffisante ;
– éliminer les fractions les plus fines qui peuvent être gênantes ou qui peuvent être traitées séparément (agglomération, par exemple) ;
– préparer des classes granulométries en vue de répondre à des exigences commerciales (granulats, charbon) ;

– permettre une meilleure efficacité d'un procédé de traitement physique (gravimétrie, par exemple) ou physico-chimique (flottation, par exemple) par un choix judicieux des tranches granulométries à traiter.

Comparé au *tamisage*, le criblage est la classification portant sur des granulométries comprises entre 1 et 100 mm et réalisés avec des *cribles rotatifs* (trommels), des *cribles plans* à secousses ou des *cribles vibrants*. Le produit alimentant un crible constitue le *tout-venant* : le criblage permet de séparer le tout-venant en *passant* (ou *tamisat*) et en *refus*. Le débit d'un crible (ou la capacité de criblage) correspond à la quantité horaire massique que peut recevoir cet appareil pour une efficacité de criblage déterminée. La *maille* désigne l'ouverture formée par l'entrelacement des fils disposés perpendiculairement sur la surface criblante. Un paramètre très important caractérisant cette surface est la *surface utile de passage* par unité de surface totale ; elle s'exprime en pourcentage de vide, ou transparence, et varie de 20 à 75 % selon la nature des surfaces et la dimension des ouvertures.

8 • AGGLOMÉRATION DES SOLIDES

8.1 Généralités

Les produits solides sont généralement obtenus sous forme d'une poudre cristalline plus ou moins fine. Pour leur transport, leur stockage et leur utilisation, on a souvent intérêt à les employer sous une forme plus compacte (par exemple le sucre en morceaux) pour de nombreuses raisons :

- réduction du volume, donc des frais de stockage (le compactage entraîne une augmentation de la masse volumique apparente) ;
- résolution du problème de la récupération des fines particules produites notamment lors d'un broyage ;
- suppression de la poussière et de tous ses inconvénients qui peuvent être très importants, notamment sur plan de l'hygiène, de la sécurité et de l'environnement, surtout s'il s'agit de produits toxiques ou inflammables ;
- meilleure coulabilité qui permet de rendre plus facile les conditions de transport et de manutention et son éventuelle mécanisation, de l'approvisionnement des machines à conditionner ;
- maintien de l'uniformité du produit, notamment s'il est formé d'un mélange hétérogène ;
- faciliter le dosage du produit lorsqu'il est utilisé par fractions correspondant à un nombre limité des agglomérats formés (produits alimentaires et pharmaceutiques par exemple) ;
- répondre à la demande lorsqu'une forme compacte déterminée est indispensable pour l'utilisation (pâtes alimentaires, bonbons).

Les méthodes d'agglomération des poudres peuvent se classer en deux grandes catégories : celle dans laquelle on n'utilise pas de compression et que l'on appelle *granulation*, c'est-à-dire pas de moyen mécanique pour « forcer » les particules à s'agglomérer et à adopter une forme déterminée, et celle dans laquelle au contraire on utilise la compression afin de réunir des particules solides d'origine quelconque en augmentant leur masse volumique et que l'on appelle le *compactage*.

L'action de la pression sur des produits solides pulvérulents ou non, avec utilisation ou non de liants, favorise la naissance de fortes liaisons entre les particules et permet d'obtenir des solides densifiés et compacts.

Cette mise en forme des particules solides fines pour obtenir des formes plus compactes est appelée *agglomération*. Souvent, l'agglomération doit être effectuée de façon à permettre au produit de retrouver assez facilement sa forme dispersée initiale. Le produit compacté présente alors une certaine friabilité, et peut être facilement incorporé à son milieu d'utilisation (par exemple au caoutchouc s'il s'agit d'agents de vulcanisation, à la terre s'il s'agit d'engrais…), ou être dissous dans l'eau ou tout autre solvant s'il doit être mis en solution, ou être absorbé sans problème par l'organisme s'il s'agit d'un médicament. Ce résultat est atteint le plus souvent en mettant le produit sous forme de *granulés*, sphériques ou cylindriques. Mais on fabrique également, surtout pour l'usage pharmaceutique, des pastilles, des comprimés, des dragées, des vermicelles…

Le compactage peut également être une opération essentielle et obligatoire, prohibant toute friabilité, et au contraire exigeant une bonne résistance pour l'obtention de produit poreux (comme par exemple des matériaux frittés servant de masse filtrante, de masse catalytique, ou bien de supports pour catalyseurs). Il peut également servir à la préparation d'articles en matériaux massifs, lorsque ces derniers sont infusibles. C'est par exemple le cas pour la préparation du graphite servant à la confection des échangeurs de chaleur et autres appareils utilisés en génie chimique.

En absence de toute norme spécifique aux produits agglomérés, les caractéristiques mécaniques sont mesurées en fonction de chaque utilisation. Ainsi, on détermine la cohésion des agglomérés par : abrasion, compression, choc ou en mesurant la résistance à la rotation dans un tambour.

Afin de déterminer la porosité résiduelle on applique une technique qui consiste à injecter, sous pression, du mercure ; par pesage on détermine la quantité ayant pénétré dans le matériau.

Les agglomérations temporaires telles que la précipitation, la précipitation électrostatique ou le mouillage, ne sont pas traitées dans ce chapitre.

8.2 Mécanismes d'agglomération

8.2.1 Modes d'agglomération

Les forces d'attraction entre particules provoquent le processus d'accroissement et sont essentielles dans la cohésion et la dispersabilité de l'agglomérat.

■ Types d'agglomération

Selon la nature des forces de liaison mises en jeu, on classe les modes d'agglomération en 5 groupes différents :

1. liaisons solides entre particules élémentaires ;
2. agglomération par des liquides fluides ;
3. agglomération par des liquides visqueux ;
4. forces intermoléculaires et électrostatiques ;
5. enchevêtrement.

□ Liaisons solides

Les *liaisons solides* correspondent à différentes méthodes d'agglomération : fusion complète, sintérisation, cristallisation par refroidissement de substances dissoutes dans un liquide, réaction chimique, collage, considérées comme les plus sûres et quasi permanentes dans des conditions de pression et de température stables et déterminées.

□ Liquides fluides non visqueux

Des *liquides fluides non visqueux* peuvent servir de liant intergranulaire entre différentes particules grâce aux forces capillaires (mouillage). L'agent mouillant le plus courant est l'eau. Les espaces existant entre les fines particules

sont peu à peu remplis par les liquides qui, grâce aux forces capillaires, maintiennent les particules agglomérées. La force de cohésion est proportionnelle à la longueur de ligne de contact triple (solide-liquide-air).

Le boulettage est concerné par ce type de liaison.

☐ Liquides très visqueux

L'agglomération par des *liquides très visqueux* est de deux types :

– le liant visqueux met en œuvre de fines couches de liant qui, adhérant au solide, pénètre entre les particules et permet d'obtenir un produit plastique ayant la forme souhaitée ;

– l'adsorbant met en jeu des couches minces pouvant adsorber fortement de l'eau (ou un lubrifiant), ce qui implique d'avoir une transmission intégrale de l'attraction moléculaire d'une particule à l'autre. Généralement, cela ne se produit que localement dans les zones de très forte rugosité. Sous haute pression, c'est le cas du briquetage.

☐ Forces intermoléculaires et électrostatiques

Les *forces intermoléculaires et électrostatiques* peuvent agir même s'il n'y a pas de liant entre les particules solides et des efforts peuvent être transmis entre des particules solides.

– Les forces moléculaires sont représentées par des forces de Van der Waals, ou encore de liaisons hydrogène ; ces forces sont très faibles et ne peuvent se manifester que lorsque les particules sont étroitement rapprochées par la pression.

– Les charges électrostatiques des poussières résultées par le frottement des unes sur les autres assurent une attraction ; la résistance des agglomérés formés est toutefois assez faible.

☐ Enchevêtrement

Certaines particules de différentes formes (plates, filiformes) peuvent donner lieu à un *enchevêtrement* par agitation. C'est le cas des textiles. Sous l'effet d'une compression et une élévation de température, il est possible d'obtenir une texture très résistante, comme pour le feutrage ou le filage.

Ponts de soudure

Schubert (Schubert H., 1979) considère la présence ou l'absence des « ponts de soudure » comme le critère essentiel pour le mécanisme d'agglomération. Le phénomène de pontage peut se produire soit en phase vapeur (ponts fluides), soit au sein de la phase solide (ponts solides).

Les « ponts solides » apparaissent dans le cas du frittage, des réactions chimiques aux points de contact, du durcissement de liant et de la cristallisation du matériau dissous.

Les « ponts fluides » sont dus aux forces de capillarité entre les particules et le fluide ou le liant à haute viscosité.

Là où il n'existe pas de « ponts », les forces de Van der Waals représentent la principale force d'agglomération. Différents exemples de mécanismes d'agglomération sont illustrés par la figure 8.1.

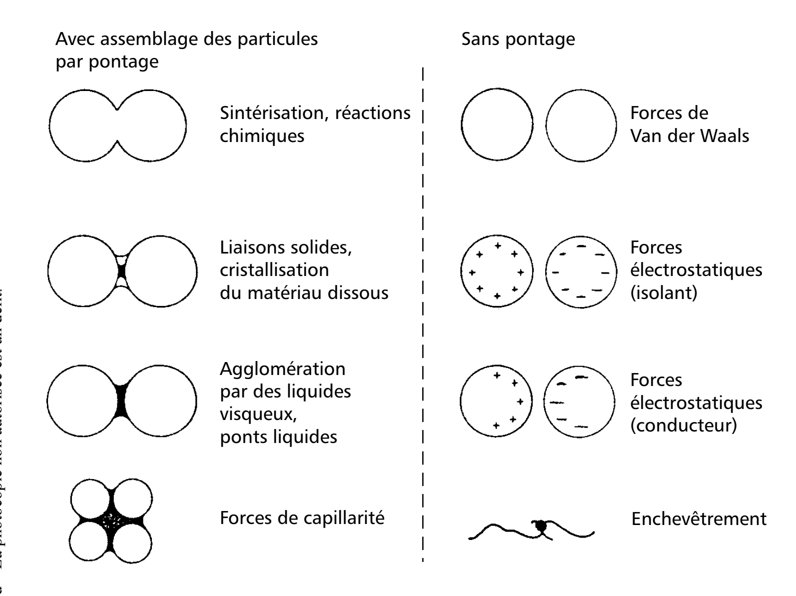


Figure 8.1 – Illustration schématique du mécanisme des forces de liaison dans la formation des agglomérés.

Remarque

Le « pont de soudure » est un mécanisme fondé sur le modèle simple de deux sphères en contact entre lesquelles peut se développer une zone de raccordement.

8.2.2 Adjuvants d'agglomération

Afin de faciliter la préparation des agglomérats on utilise des excipients appelés *adjuvants*.

Leur choix doit tenir compte :

– des propriétés du matériau mis en forme : mouillabilité, solubilité, réactivité avec l'adjuvant, etc. ;

– du procédé de mise en forme : température, viscosité, pouvoir lubrifiant du liant, etc. ;

– des propriétés exigées de l'aggloméré : solidité, tenue en température, dispersibilité, solubilité, résistance à l'abrasion et aux manutentions, etc. ;

– du prix de revient de la mise en forme.

■ Lubrifiants

Les *lubrifiants* facilitent la transmission des pressions dans la masse de particules en cours d'agglomération en diminuant les collages et les frottements sur les surfaces des parois de moules et de filières. Ils doivent être mélangés avec les particules de façon homogène, éventuellement en plusieurs étapes ou bien par séchage d'une suspension de poudre additionnée de lubrifiant. Les lubrifiants sont utilisés essentiellement dans les types d'agglomération employant la pression : briquetage, extrusion, pastillage.

Les lubrifiants *internes* (appelés encore *régulateurs d'écoulement* ou *plastifiants*) sont mélangés intimement aux matériaux à agglomérer à une dose de l'ordre de 0,5 à 2 %. Ils favorisent, d'une part la coulabilité des particules lors du remplissage du moule, d'autre part le réarrangement des particules, première phase du pressage.

Les lubrifiants *externes* sont appliqués, par pulvérisation ou par projection électrostatique, sur les surfaces des filières et des moules. Ils densifient parfois la peau de l'aggloméré, aidant le démoulage, et ils réduisent le

frottement sur la surface du moule ou de la filière et, par là, l'usure de ceux-ci.

Tous les liquides (eau, huile minérale, silicones, etc.) qui peuvent former un film continu résistant aux conditions d'agglomération (température, pression) réduisent les frottements et peuvent être considérés comme des lubrifiants; dans la pratique, ils ne sont utilisés qu'à froid et sous des pressions limitées.

Les lubrifiants solides (talc, graphite, les stéarates, le bisulfure de molybdène, paraffines) sont utilisés dans le cas de pressions élevées (de l'ordre de 10^4 bars).

■ Liants

On définit un *liant* comme une substance de base dans de nombreux produits utilisés en construction ainsi qu'en génie chimique, ayant la propriété d'agglomérer des particules entre elles soit par des forces d'adhésivité, soit par réaction chimique.

On dispose d'une gamme extrêmement variée de liants. Parmi les plus utilisés, on cite : les liants *minéraux* (argiles, silicates [Na ou K], ciments, gels, aluns, borate de sodium), les liants *d'origine végétale* ou *animale* (celluloses modifiées [carboxyméthyl, éthylcellulose], gélatines, sucres [mélasse, glucose, dextrine, caséine], amidons, gommes, alginates [Na, NH_4, Ca], pectine, colles, huiles siccatives, alcools gras) et les liants *organiques synthétiques* (polymères [acrylique, urée-formol, polyéthylène, polystyrène, polyester, polyacétate de vinyle polyacrylate] et cires [paraffine]).

Les liants sont des adjuvants qui augmentent les forces de liaison des agglomérats formés. On les classe en général en 3 groupes :

– réactifs chimiques;
– liants épais;
– liants filmogènes.

□ Réactifs chimiques

Ils se solidifient par réaction entre deux constituants du liant, l'exemple type étant le *ciment*. Leur principal inconvénient est la lenteur de leur

prise en masse, ce qui peut provoquer le mottage en cours de stockage après agglomération.

Les réactifs chimiques (ciments métalliques) ont une composition très différente et leur pouvoir liant tient à la combinaison, avec condensation, de magnésie (MgO) et de chlorure de magnésium ($MgCl_2$) ; on les désigne souvent sous le nom de ciments magnésiens. L'efficacité est due aux réactions chimiques produites entre les composants du liant ou entre le liant et les particules à agglomérer.

☐ Liants épais

Parmi les liants épais (visqueux) figurent les composés hydrocarbonés (liants colloïdaux) rentrant dans la catégorie des goudrons et des bitumes, la cire, la paraffine, l'argile, l'amidon, etc. Ils doivent être émulsionnés, dissous ou fondus par la mise en forme et se solidifient par refroidissement, rupture d'émulsion ou séchage.

D'autres liants (argiles, gels, amidon) adhèrent fortement aux particules grâce à leur énergie de surface élevée. En présence d'eau, ils peuvent jouer le rôle de dispersants.

Le mécanisme d'action des liants épais est l'enrobage des particules dans une matrice plus ou moins continue. La masse de liant à ajouter dépend des densités relatives du liant et du matériau à agglomérer et peut varier entre 2 et 10 %.

☐ Liants filmogènes

Appliqués en solution, en dispersion ou par humidification d'un mélange à sec, ces liants nécessitent un bon mélangeage avec les particules et interviennent en faible concentration (de l'ordre de 0,5 à 2 % en masse) variable avec la quantité du mélange, la porosité des particules et leur surface spécifique.

Dans le groupe des liants filmogènes on trouve essentiellement de l'eau mais aussi la mélasse, la bentonite, du glucose, divers silicates, des colles, des alcools et divers solvants. Ces liants confèrent certaines caractéristiques spécifiques aux produits ; les *liants naturels* sont par exemple obtenus à partir de polysaccharides, d'huiles grasses ou de produits bitumeux.

Les liants naturels modifiés dits *artificiels* dérivent de la cellulose, du caoutchouc ou des huiles grasses. Les *liants de synthèse* résultent de la polymérisation de composés vinyliques ou acryliques, de la polycondensation de précurseurs donnant des polyesters, des aminoplastes, des phénoplastes ou des silicones et des polyadditions conduisant à des époxydes ou à des polyuréthannes. Ces liants peuvent être *thermoplastiques* ou *thermodurcissables*; les premiers peuvent être ramollis par chauffage et durcis par refroidissement de manière répétée. Les films obtenus restent sensibles aux solvants de la résine. Les liants thermodurcissables sous l'action de la chaleur, prennent une structure tridimensionnelle indéformable. Les feuilles obtenues sont alors non fusibles et insolubles.

Ces liants sont mis en œuvre dans un tambour granulateur et granulateur à plateau, par compactage ou par extrusion.

8.3 Agglomération sans compression : la granulation

La granulation consiste à transformer en petits grains souvent, des matières généralement pulvérulentes pour en faciliter l'emploi et la conservation. Cette opération est très employée dans l'industrie des fertilisants, en pharmacie et dans l'industrie des matières plastiques.

8.3.1 Boulettage

Le boulettage est souvent appelé *granulation par voie humide*, afin de le différencier du briquetage, considéré comme une granulation par voie sèche. Cette technique concerne les mélanges solides pulvérulents qui sont transformés en agrégats solides souvent poreux de forme régulière et d'une certaine taille, par exemple de 5 à 50 mm.

À partir d'une poudre sèche, l'agglomération se fait généralement en introduisant dans un appareil équipé d'un système d'agitation, d'une part la poudre sèche, d'autre part une petite quantité d'un liquide qui est généralement de l'eau (de 7 à 30 % en volume). On ajoute souvent au liquide de toutes petites quantités d'additifs (solvant approprié ou divers liants).

L'appareil (agitateur ou granulateur) est étudié pour qu'il se forme des agglomérats qui se « nourrissent » progressivement des produits ajoutés et prennent la forme sphérique en roulant et en se frottant les uns contre les autres.

C'est alors le réglage de la vitesse de l'agitateur et l'utilisation d'émotteurs servant à détruire les agglomérats trop importants qui permettent de moduler le diamètre des billes.

Parmi les nombreux facteurs intervenant dans l'agglomération par boulettage, les dimensions des particules et leur distribution jouent un rôle important. Les particules fines confèrent une plus grande résistance aux boulettes et il est nécessaire d'avoir un minimum de 50 % en dessous de 0,05 mm.

Les deux granulateurs les plus répandus dans l'industrie sont le *granulateur à tambour* et le *granulateur à plateau*.

■ Granulateur à tambour

Le *granulateur à tambour* ou *rotatif* (figure 8.2.a) peut atteindre jusqu'à 6 m de diamètre pour une longueur de 3 à 15 m. Légèrement incliné, le tambour tourne à une vitesse de 4 à 70 tr/min. C'est donc la longueur du tambour qui détermine le temps de séjour, en règle générale de 1 à 3 minutes. Le granulateur à tambour est utilisé spécialement pour l'agglomération des engrais et le boulettage des minerais.

■ Granulateur à plateau

Le *granulateur à plateau* (figure 8.2.b) est constitué d'une assiette tournante inclinée par rapport à l'horizontale de 30 à 65°. Le diamètre d'assiette peut varier entre 1,5 et 6 m pour une vitesse de rotation située dans la fourchette 25-50 tr/min. Le plateau se comporte comme un classeur où les billes les plus grosses se rassemblent dans le bas, d'où elles s'évacuent lorsqu'il y en a un nombre suffisamment grand ayant atteint un certain diamètre, fonction de divers paramètres (inclinaison, vitesse de rotation, temps de séjour). On utilise le granulateur à plateau pour agglomérer le charbon pulvérisé, la chaux et le ciment, certains minerais de fer, zinc ou plomb, etc.

Dans tous les cas, le produit aggloméré est ensuite séché, puis, éventuellement, tamisé, les fines particules recyclées, les trop grosses renvoyées au broyage puis recyclées également.

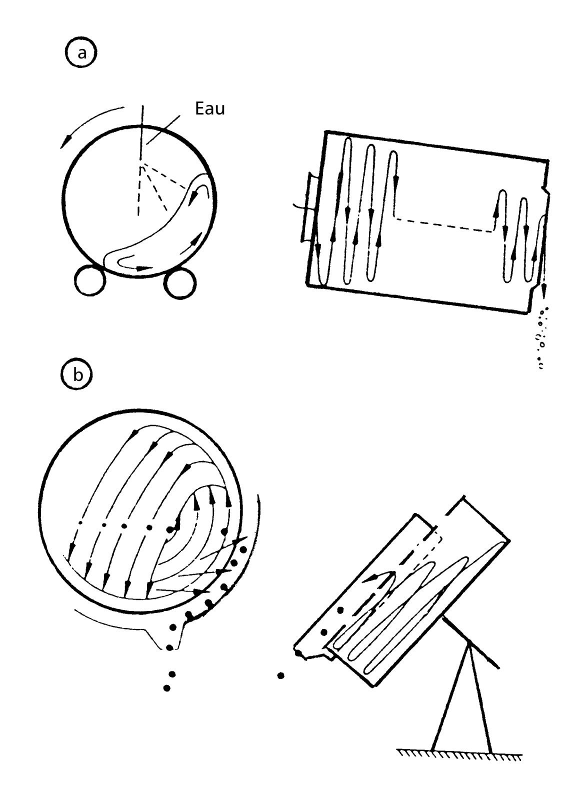


Figure 8.2 – Tambour granulateur (a) et granulateur à plateau (b).

8.3.2 Nodulisation

La *nodulisation* ou *boulettage à chaud* correspond à une agglomération, sous forme de boules plus ou moins grossières, effectuée simultanément à un traitement thermique, généralement en four tournant (assimilable à un tambour de boulettage avec chauffage par une flamme dans l'axe). Ce traitement thermique est réalisé à assez haute température pour obtenir

un début de fusion, comme un frittage (environ 1 300 °C pour les minerais de fer et minerais phosphates). La masse peut être sortie en blocs assez grossiers qui sont refroidis, puis broyés et tamisés. Les fins éléments sont remis dans le circuit. Les nodules ont des dimensions qui peuvent varier de 3 à 50 mm.

8.3.3 Agglomération avec traitement thermique

Ce type d'agglomération traite essentiellement les produits fondus ou sous forme de solution ou de suspension. Différentes techniques sont possibles, parmi lesquelles le refroidissement, le lit fluidisé et le *prilling* sont les principales.

Refroidissement (ou écaillage)

La solidification d'un liquide est réalisée sur une surface refroidie qui peut être un cylindre ou une bande.
Par le *refroidissement* du produit étendu sur un tambour, on obtient une mince couche de produit solide que l'on broie pour obtenir des écailles ou des flocons. Le refroidissement du tambour (figure 8.3), dont les dimensions peuvent aller de 0,1 à 1,0 m pour le diamètre et de 0,2 à 2,0 m pour la largeur, se fait avec de l'eau.

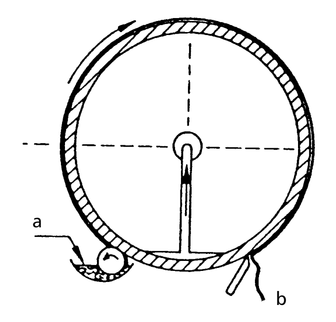


Figure 8.3 – Tambour écailleur :
a) produit liquide; b) produit aggloméré.

L'écaillage sur bande utilise une bande sans fin en acier inoxydable. L'alimentation se fait par coulée pour produire une plaque continue ayant jusqu'à 20 mm d'épaisseur ou par dépôt de gouttes pour obtenir des pastilles de taille uniforme présentant une bonne coulabilité. Le refroidissement est réalisé par pulvérisation sous la bande, ce qui permet de maîtriser le gradient de température. La sortie se produit par rupture spontanée de la plaque au moyen d'un concasseur ou d'un couteau écailleur.

Lit fluidisé

Dans le *lit fluidisé*, le grossissement des particules se fait en deux étapes : le dépôt en couches successives de matière sur les grains déjà solidifiés et le refroidissement de l'agrégat densifié. Le temps de passage n'excède pas quelques minutes et l'agglomération augmente avec la finesse des particules.

Le granulateur, d'une conception assez simple, peut combiner l'agglomération et le séchage en une seule opération (figure 8.4). Il existe un procédé pour la granulation du nitrate d'ammonium par le lit fluidisé.

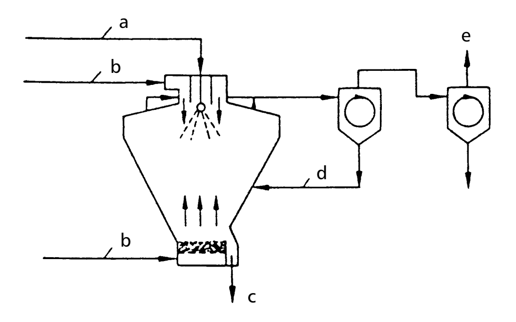


Figure 8.4 – Granulateur à lit fluidisé : a) produit humide; b) gaz de séchage; c) produit aggloméré; d) recyclage des fines; e) gaz d'échappement.

Prilling

Le *prilling* consiste à pulvériser une matière liquide, portée à quelques degrés au-dessus de sa température de fusion, en haut d'une tour de

refroidissement dont la hauteur peut atteindre 60 m. L'écoulement à contre-courant dans de l'air frais (la vitesse ascendante de l'air est de l'ordre de 1 à 2 m/s) provoque la solidification des gouttelettes en particules sphériques de 2 à 3 mm de diamètre. Au moyen de distributeurs spéciaux, il est possible de réaliser l'encapsulage d'une goutte dans une autre goutte d'un autre liquide non miscible.

Dans le cas des liquides visqueux, on laisse tomber les gouttes dans une chambre chaude où elles séjournent assez longtemps afin d'arriver à une forme sphérique, avant de les introduire dans la tour de refroidissement. Un exemple de prilling, dans l'industrie chimique, est la fabrication des nitrates et de l'urée avec des capacités de 10 à 40 t/h.

8.4 Agglomération avec compression

La simple mise en forme des poudres dans une matrice ou un moule, même avec application de vibrations, conduit à un amas imparfait des grains constituants et laisse persister une porosité plus ou moins importante. Afin de réduire cette porosité et augmenter le nombre ainsi que les dimensions des surfaces de contact, il est nécessaire de soumettre l'empilement de grains à une compression.

L'influence de la pression modifie les propriétés mécaniques des matériaux de façon complexe, surtout en ce qui concerne l'extension du domaine des déformations plastiques avant rupture.

L'agglomération par compression a d'abord été mise au point pour les produits qu'il n'était pas possible d'humidifier ou de ramollir par début de fusion ou addition de produits facilement fusibles, ainsi que pour la récupération des fines sèches.

Les opérations avec compression regroupent plusieurs méthodes différentes énumérées ci-après.

8.4.1 Briquetage

Cette opération s'effectue par compression du produit pulvérulent sous pression entre deux cylindres, tournant en sens inverse, en ajoutant éventuellement des liants, le plus souvent de l'eau.

Le compactage par voie sèche est réservé aux substances qui ne supportent pas la voie humide ou le séchage qui la termine.

Les machines à briqueter (presses à rouleaux) sont constituées par deux rouleaux (jusqu'à 1,0 m de diamètre) présentant des alvéoles, et un dispositif hydraulique de mise en pression réglable en cours de marche (figure 8.5) qui permettent de transformer des particules hétérogènes en morceaux (de quelques dizaines de grammes jusqu'à quelques dizaines de kg) compacts et résistants, de formes (œuf, boulet ou coussin) et dimensions déterminées (15 à 200 mm). Les comprimés et les plaques sortant des cylindres sans cavités (lisses) sont ensuite broyés à la taille voulue et tamisés.

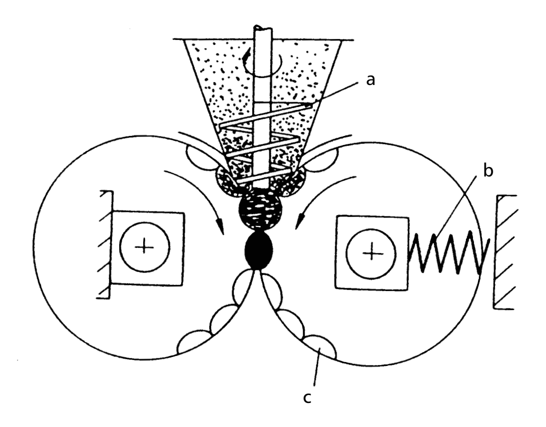


Figure 8.5 – Presse à rouleaux à alvéoles pour briquetage : a) trémie d'alimentation par vis à pas variable; b) ressort de compression; c) alvéoles.

On distingue le briquetage :

– à basse et moyenne pression (de 20 à 200 MPa), sans lubrifiant ni liant; utilisé pour l'agglomération des engrais, de certains métaux (Sn, Pb, Al), dans l'industrie chimique pour le compactage du chlorure de sodium

et d'ammonium et de divers composés organiques (par exemple la résine acrylique ou l'anhydride phtalique) ;
- à pression élevée (entre 200 et 800 MPa) ;
- sans lubrifiant ni liant, pour le compactage de certains oxydes (Fe, Ti), carbonates (Mg, Ca), poudres métalliques, chaux, dolomie, éponges métalliques ;
- avec lubrifiant mais sans liant : coke, charbon, lignite, ferro-alliages, nickel ;
- à chaud : à température modérée (inférieure à 250 °C) pour divers plastiques, le charbon, les sels de Na et K ; à température élevée (jusqu'à 600 °C) pour la bauxite, les déchets métalliques.

8.4.2 Sintérisation ou frittage

Le but du frittage est d'obtenir à partir des poudres, par un traitement thermo-mécanique, un solide plus ou moins dense aux caractéristiques physico-mécaniques voulues.

Dans ce cas, le compactage est destiné à provoquer un arrangement propre à conduire à une densification maximale d'une poudre à grains calibrés très fins (de l'ordre de 1 mm) par un processus de diffusion aux joints de grains sous l'effet d'une élévation très contrôlée de température.

La première phase consiste à préparer un aggloméré, c'est-à-dire une briquette obtenue par compression à froid avec ou sans adjonction d'autres matières (liants, fondants, combustibles).

Dans une seconde phase, l'ébauche ainsi obtenue est chauffée à une température déterminée dans des fours spéciaux à atmosphère contrôlée.

L'air de combustion préchauffé (ou des gaz chauffés entre 800 et 1 300 °C) passant à travers la couche formée par le produit à agglomérer (mélangé avec le combustible et déposé de façon régulière sur une chaîne de sintérisation), allume le combustible et chauffe le matériau en assurant une fusion très partielle des particules.

L'addition de très fines particules de coke (combustible) dans la charge représente environ 4 à 5,5 % de celle-ci ; cette quantité déterminant la température de fusion.

Excepté la sidérurgie qui a été à l'origine du développement à grande échelle de la sintérisation, on utilise cette technique en métallurgie pour

le frittage de certains oxydes et sulfures (Mn, Pb, Ni, Zn), dans l'industrie des matériaux de construction (production d'agrégats légers à partir de cendres volantes, argile et schistes bitumineux), la métallurgie des poudres, la mise en forme des catalyseurs.

8.4.3 Pelletisation

Cette technique, assez semblable à la sintérisation, permet d'augmenter la résistance mécanique et thermique des boulettes. Elle se déroule en deux étapes :
– la préparation de boulettes *crues* avec également l'introduction dans les granulateurs de l'eau et éventuellement d'un liant;
– la *cuisson* des boulettes crues afin d'assurer la liaison entre les grains par fusion de la gangue et par la réaction entre divers oxydes du minerai, conférant ainsi une excellente résistance à l'ensemble.

Généralement, une installation de pelletisation (figure 8.6) comprend plusieurs segments :
– séchage, où les boulettes sont séchées par insufflation de gaz chauds;
– préchauffage avec les mêmes gaz;

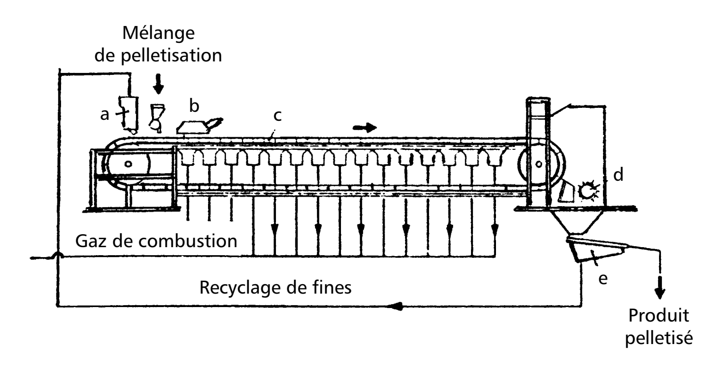


Figure 8.6 – Schéma d'installation de pelletisation : a) alimentation en fines recyclées; b) brûleurs; c) élément de grill; d) broyeur; e) tamis.

– combustion du produit combustible (couche d'anthracite) mélangé aux boulettes ;
– refroidissement avec récupération de la chaleur qui permet de préchauffer l'air de combustion.

La durée d'un cycle d'opérations est d'environ 15 à 20 minutes ; les phases de séchage et refroidissement étant les plus longues.
La principale application de la pelletisation concerne les minerais de fer.

8.4.4 Extrusion

C'est un procédé de mise en forme consistant à forcer une matière plastique, par un piston ou une vis, à travers une filière en vue d'obtenir un produit continu de section transversale bien définie. Cette technique particulièrement bien adaptée aux procédés de grande série permet, par exemple la transformation de plus de 40 % du tonnage des thermoplastiques utilisés. L'appareil nécessaire à cette transformation s'appelle *extrudeuse* ou *boudineuse* ; il est représenté sur la figure 8.7.

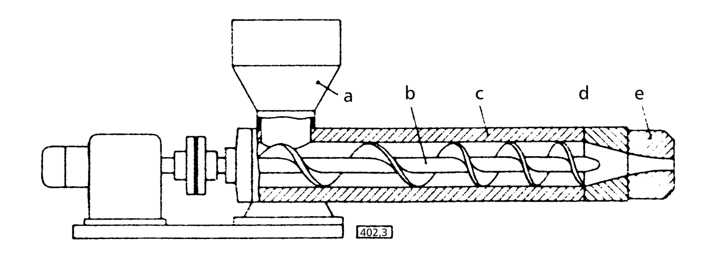


Figure 8.7 – Extrudeuse pour matières plastiques :
a) trémie; b) vis; c) fourreau; d) tête d'extrudeuse; e) filière.

Une extrudeuse se compose essentiellement d'un fourreau cylindrique chauffé (20 à 600 °C) dans lequel tourne une vis qui pousse à travers une filière de façon continue le polymère ramolli. Il existe plusieurs systèmes d'extrudeuses basés sur le travail d'une ou plusieurs vis. Au bout de la vis est souvent placée une grille qui a pour but de retenir les corps étrangers

et d'exercer une contre-pression, améliorant ainsi la plastification. En aval de la vis se trouve la tête d'extrusion qui récupère la matière plastifiée ou « boudin » et la conduit à la filière qui lui donnera sa forme définitive.

Actuellement, la majorité des extrudeuses dans l'industrie comportent une ou deux vis. Quel que soit le type d'extrudeuse utilisée, trois fonctions essentielles sont accomplies :

– transport de la matière le long du cylindre, du point d'alimentation à la filière ;
– mélange du produit de base à des additifs (plastifiants, lubrifiants, etc.) et augmentation de la plastification grâce au malaxage et à la chaleur si l'extrusion s'effectue à chaud ;
– augmentation progressive de la pression de la matière le long de la vis qui la force à passer par la filière donnant la forme et les dimensions du profilé, solidifié par refroidissement.

Autres domaines d'application : l'industrie chimique (production des catalyseurs, engrais, etc.), la fabrication d'aliments pour le bétail, l'industrie pharmaceutique (fabrication des pastilles), minerais métalliques (bauxite).

8.4.5 Pastillage

Le pastillage consiste à assembler des particules de poudre sous une forme cylindrique de faible hauteur. La masse des pastilles ou comprimés est comprise entre 50 mg et quelques grammes.

Le mélange, généralement très étudié (formé par un principe actif, des diluants, lubrifiants, agglutinants, éventuellement déliants, ou désintégrants de formulation) est granulé, puis comprimé dans des machines rotatives (figure 8.8) ou alternatives (figure 8.9) entre deux poinçons ; la pression de compression est de l'ordre de 200 à 10 000 bars.

Les diluants sont des poudres inertes : amidon, sucre, produits minéraux (sels de Ca ou Mg) ; les proportions peuvent varier entre 10 et 90 %, rarement plus. La dilution est nécessaire soit parce que le produit actif a une trop grande activité, soit parce que les comprimés qu'il permettrait d'obtenir auraient un volume inadéquat pour une dose donnée de substance active.

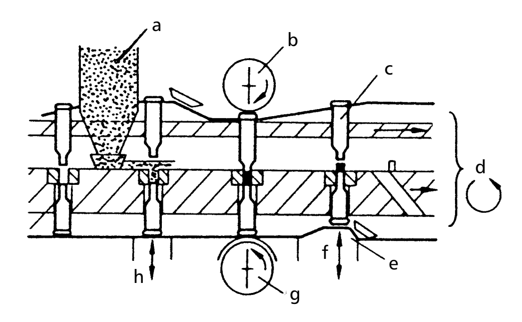


Figure 8.8 – Machine à compression rotative : a) trémie d'alimentation; b) rouleau compresseur supérieur; c) poinçon supérieur; d) couronne rotative; e) poinçon inférieur; f) mécanisme de récupération de la pastille; g) rouleau compresseur inférieur; h) ajustement de la profondeur de pénétration.

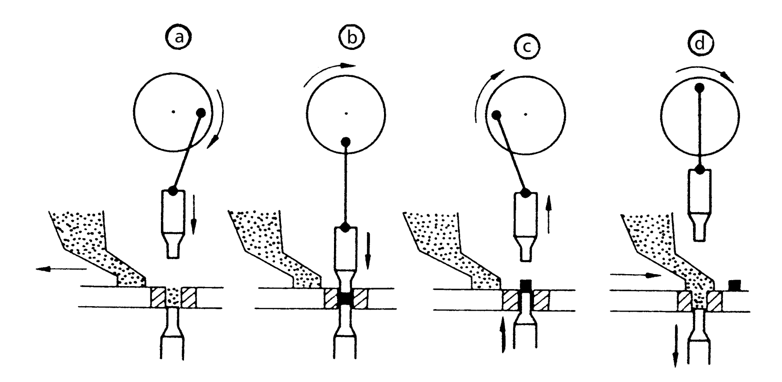


Figure 8.9 – Différentes phases de la compression sur une machine alternative : a) arasage; b) compression; c) éjection; d) alimentation.

Parmi les agents liants utilisés figurent des substances naturelles (amidon, gommes végétales, gélatines, sucres) et des produits de synthèse.

Les lubrifiants doivent éviter, au cours de la compression, que le produit colle ou grippe la matrice.

Les déliants permettent la désintégration des comprimés afin de libérer les substances actives.

Le plus souvent le pastillage est précédé par une opération de prédensification du mélange de poudre, généralement par granulation sèche (si le liant est pulvérulent) ou liquide (lorsque le liant est en solution).

À part l'industrie pharmaceutique, le pastillage est utilisé dans l'industrie agroalimentaire et dans la métallurgie des poudres.

Remarque

Étant donné les problèmes de définition trés controversées pour les opérations de mise en forme, il est également possible de classer les techniques d'agglomération selon cinq autres groupes :
- par agitation et collisions,
- par dispension,
- par pressage,
- par voie thermique,
- par cristallisation.

8.5 Enrobage

L'enrobage consiste à recouvrir un support solide (agglomérat) à l'aide d'une couche de produit plus ou moins épaisse et chimiquement inerte.

Le but de l'enrobage est de :
- permettre la libération maîtrisée ou ciblée d'un produit (principe actif) ;
- protéger l'agglomérat contre les agents extérieurs (humidité, oxygène, lumière, chocs, etc.) ;
- améliorer la coulabilité ou réduire le mottage ;
- masquer l'odeur, le goût ou la couleur, améliorer l'aspect, permettre l'identification du principe actif.

On distingue communément deux techniques d'enrobage : la *dragéification* et le *pelliculage* ou l'enrobage à l'aide d'un produit filmogène. Le principe est de répartir une dispersion ou une solution d'enrobage sur une masse de noyaux maintenus en mouvement, afin de permettre une répartition homogène de l'enrobage. Le solvant sera évaporé durant

l'opération de séchage, ce qui permettra la formation de l'enrobage. pour obtenir un film d'épaisseur maîtrisée, il faut que la taille des gouttelettes soit proportionnelle à celle des agglomérats. Deux types d'équipements permettent d'obtenir l'effet désiré : les turbines classiques ou *drageoirs* (Figure 8.10) et les *lits d'air fluidisés*. Le drageoir est un bol sphérique ouvert, en acier inoxydable, tournant autour d'un axe incliné à 45 °C où une charge de l'ordre de 50 kg, roule en cascade. la pulvérisation de la composition est de préférence, mécanique pour obtenir un film plus imperméable. Leur faible efficacité de séchage les rend en effet délicates à utiliser pour le pelliculage en solvant aqueux pour lequel le pouvoir de séchage doit être important. Avec le développement du pelliculage, la turbine perforée s'est largement développée ces dernières années. Un courant d'air dont la température et le débit peuvent être réglés sera envoyé à travers le lit de noyau en mouvement. La surface d'échange entre l'air de séchage et les noyaux est ainsi augmentée et permet un séchage plus rapide et plus efficace filmogène.

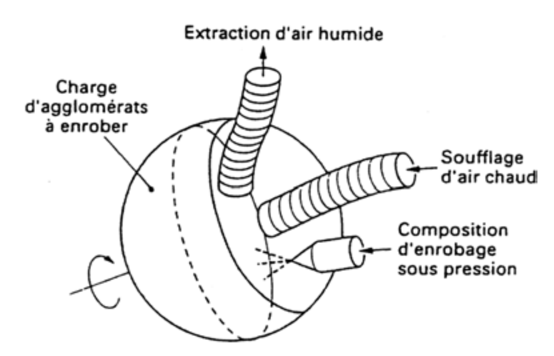


Figure 8.10 – Turbine classique (drageoir) d'enrobage.

On peut réaliser aussi un enrobage de matières plastiques sur des objets immergés dans un lit fluidisé. Lorsqu'un objet chaud est plongé dans un lit fluidisé de particules plastiques, les particules se ramollissent, fondent et forment un revêtement autour de la surface de l'objet. Ce revêtement est robuste et durable et il peut être épais. L'opération doit être réalisée au voisinage du minimum de fluidisation.

9 • FILTRATION

9.1 Généralités

9.1.1 Définitions

La *filtration* est une opération dont le but est de séparer une phase continue (liquide ou gazeuse) des matières solides ou liquides (phase dispersée) qui y sont présentes en suspension.

La filtration consiste dans le passage de la suspension à travers un milieu filtrant adéquat capable de retenir par action physique, et plus rarement chimique, les particules solides. Le milieu filtrant est constitué par des particules solides, elles-mêmes déposées sur un support qui peut être, selon les cas, des feuilles de papier spécial, des tissus, des toiles métalliques, du sable, des gravières. Pour faciliter l'opération et augmenter la vitesse de passage du liquide, qui dépend de la perte de charge dans les canaux du milieu filtrant, on exerce une aspiration sur le filtre, ou on augmente la pression sur le liquide à filtrer. La filtration continue ou discontinue est utilisée lorsque l'on désire traiter des liquides ou des gaz. Il s'agit en général de traiter des liquides ou des gaz ayant une très petite teneur en solide, en particulier lorsque les particules de solides ont une faible vitesse de sédimentation.

Dans ce chapitre, on se limite essentiellement à la séparation par filtration des suspensions liquide-solide. Cette filtration, qui est très importante du point de vue industriel, permet la séparation de particules de forme, dimensions et texture très variées, que l'on rencontre souvent sous forme d'agrégats ou flocs. La suspension à filtrer est appelée *préfilt*. La séparation se fait grâce au *milieu filtrant* qui retient les particules et

laisse passer le liquide. Ce liquide est appelé *filtrat* ou *eau mère*, et la couche de particules retenues sur le milieu filtrant est le *gâteau* ou *tourteau*.

Dans cette opération, le but recherché peut être :

– la récupération d'un solide, par exemple la précipitation d'un solide dans l'eau ;
– la purification d'un liquide, par exemple les eaux usées ;
– la récupération et la purification, comme dans les cas de la recristallisation d'un solide dans un solvant.

Suivant la proportion de solide dans le mélange, on parle *d'extraction de solide* si la proportion est importante et de *clarification* lorsqu'elle est faible et que seul le liquide est visé. Dans ce dernier cas, pour des particules très fines de solide dont la teneur est inférieure à 0,20 ou 0,25 % et pour autant que l'on cherche à récupérer la phase solide, on peut disposer plusieurs filtres en cascade, appelés *filtres épaississeurs*.

On peut encore mentionner les filtrations dites de *dégrossissage* si l'objectif de l'opération est de séparer des impuretés grossières contenues en petite quantité dans le liquide et de *sécurité* quand il s'agit de retenir des impuretés contaminant accidentellement un liquide considéré comme propre.

Afin d'obtenir un liquide plus limpide, on doit faire repasser le filtrat résulté au début de l'opération. Ainsi, les particules qui ont traversé les pores seront accrochées au deuxième passage par le lit formé dans l'intervalle ; cette opération constitue l'amorçage du filtre.

9.1.2 Classification

Comme on l'a vu, la suspension à filtrer est dirigée vers un support filtrant que le liquide seul traverse sous l'influence d'une différence de pression. Une méthode pour classer les filtres se base sur la manière de réaliser ce gradient de pression. On a :

– la *filtration sous pression*, lorsque la pression est appliquée sur la face amont de la surface filtrante, l'autre face restant à la pression atmosphérique ;
– la *filtration sous vide*, si l'on crée une dépression sur la face aval du milieu poreux, l'autre face restant à la pression atmosphérique ;
– la *filtration par gravité*, quand la suspension s'écoule due à la pression hydrostatique ; cette méthode est généralement utilisée lorsqu'il s'agit

de traiter d'importantes quantités de suspension contenant peu de particules solides, par exemple pour la filtration de l'eau.

D'autres critères de classification de la filtration sont :
– le mode d'opération : en continu, semi-continu ou en discontinu ;
– la technique de filtration : sur gâteau, à courants croisés ou sur membrane.

9.1.3 Étude qualitative des différents facteurs

La filtration est une opération difficile et très coûteuse. Le choix efficient et économique du procédé, de l'appareillage de filtration ainsi que les conditions d'opération dépend de nombreux facteurs, constants ou variables durant le déroulement de l'opération.

En fonction du produit à filtrer, du procédé utilisé et des conditions d'opération, les facteurs intervenant dans la filtration sont :
– pour le liquide : nature, viscosité, densité, propriétés corrosives ;
– pour le solide : nature, forme et dimensions des particules, granulométrie ;
– pour la suspension : préparation, concentration, débit ou quantité, propriétés rhéologiques, température ;
– pour le sédiment : homogénéité, humidité, finale, compressibilité, résistance hydraulique ;
– pour la couche filtrante : nature, aire de la surface, épaisseur, dimension des pores, résistance hydrodynamique, mécanique et chimique, capacité de régénération ;
– pour l'opération de filtration : mode de fonctionnement, pression et température de filtration, vitesse et durée de filtration ;
– pour l'opération de lavage : nature du liquide de lavage, débit, concentration, durée.

Parmi tous ces facteurs, les éléments suivants jouent un rôle important.

■ Granulométrie du solide

La *granulométrie du solide* conditionne le choix de la couche filtrante (texture et porosité), la structure de la couche de précipité et sa capacité de filtration, ainsi que l'humidité résiduelle du sédiment. Les dimensions des particules constituant la suspension peuvent varier entre 1 μm et approxi-

mativement 1 mm. Les suspensions avec un contenu important en particules fines ou colloïdales vont colmater rapidement la couche filtrante, aboutissant à un gâteau compact et peu perméable ; ainsi la vitesse de filtration diminuera fortement. Dans les opérations difficiles, on modifie préalablement la granulométrie de la suspension en réalisant une clarification dans des hydrocyclones ou en procédant à une coagulation.

■ Forme et caractéristiques des particules solides

Les particules de forme sphéroïdales ou aciculaires, permettent d'obtenir un sédiment caractérisé par une très bonne perméabilité donc une grande vitesse de filtration. Les particules élastiques de forme plate se comportent comme des soupapes ; l'augmentation de la pression de travail fait diminuer la vitesse de filtration.

La déformation des particules conduit à un tassement du lit poreux (donc de la porosité) surtout à la surface de la toile, ce qui implique le colmatage de la toile. En faisant appel à un *adjuvant de filtration* (cristaux ou agglomérats de forme complexe de noir de carbone, produits silicieux…), on peut retarder ce problème de colmatage. Il est également possible de mélanger des *agents de floculation* à la suspension, afin de procéder à l'agglomération des fines particules colmatantes, alors plus facilement filtrables.

■ Surface spécifique de la phase solide

La surface spécifique de la phase solide influence l'agglomération des particules solides en suspension, ainsi que les phénomènes d'adsorption par le sédiment de l'eau (donc l'humidité du sédiment) ou d'absorption des impuretés (donc la pureté du sédiment et l'efficacité de lavage).

■ Viscosité de la suspension

La viscosité de la suspension affecte la vitesse de filtration, celle-ci étant d'autant plus grande que la valeur de la viscosité est plus réduite. Il est possible de réduire la viscosité par l'augmentation de la température de travail et par la dilution de la suspension à l'aide de divers solvants ; dans ce dernier cas, la filtration se réalise sous vide afin d'éviter la perte de solvant par évaporation.

■ Influence de la pression ou de la dépression de travail

L'influence de la *pression* ou de la *dépression de travail* dépend dans une grande mesure du comportement de la couche de sédiment au cours de sa formation et en tant que couche filtrante. Il est nécessaire de déterminer expérimentalement la nature du sédiment ; s'il est incompressible, une augmentation de la différence de pression Δp a une influence favorable sur la vitesse de filtration. Dans le cas d'un gâteau compressible ou de colmatage de la toile, la valeur de Δp optimum se détermine expérimentalement. Le plus souvent, on doit démarrer avec un Δp relativement faible, pour ne pas trop tasser les premières couches de solide déposé, et augmenter progressivement Δp jusqu'à la valeur voulue.

■ Accroissement de la température de travail

L'accroissement de la *température de travail* influence favorablement la filtration, car elle diminue la viscosité (une élévation de la température de 10 à 70 °C permet de tripler la vitesse de filtration), et modifie la granulométrie de la suspension par coagulation.

■ Choix de la température de filtration

Le choix de la température de filtration doit tenir compte de la thermosensibilité des produits traités, pour éviter la dissolution accélérée des impuretés solubles, l'hydratation, la déshydratation, les transformations allotropiques de certains constituants de la phase solide, etc.

■ Matériaux utilisés

Les matériaux utilisés pour la *toile filtrante* diffèrent selon leur nature et leur structure ; ils ont des formes et des épaisseurs très variées et sont choisis en fonction des caractéristiques des particules constituant la suspension.

9.2 Théorie de la filtration

9.2.1 Nature de la surface filtrante

Puisque la filtration consiste à séparer les deux constituants d'un préfilt, en forçant le mélange à passer à travers une surface filtrante (barrière)

capable de retenir la phase solide, il existe deux techniques suivant la constitution de la barrière.

■ Masse poreuse

La barrière est constituée d'une masse poreuse formée par un lit (couche) de sable ou *gravière* ou d'autres particules agglomérées sous différentes formes. Bien que les espaces entre les grains soient supérieurs aux dimensions des particules en suspension, l'expérience montre que, pendant leur trajet forcement tortueux, ces particules vont s'accrocher progressivement dans les interstices de la masse poreuse. De cette manière, il s'ensuit un colmatage progressif du lit. Il s'agit de la filtration *en profondeur* ou *dans la masse*. La masse filtrante est caractérisée par :

– sa granulométrie qui est comprise entre 0,3 et 2,5 mm, en fonction du but recherché ; le plus souvent la granulométrie varie de 0,5 à 1,3 mm, au-dessus de cette valeur l'utilisation se fait en couche support ;
– sa hauteur, car à chaque granulométrie correspond une hauteur optimale qui permet de collecter le meilleur filtrat sous une perte de pression minimale. Couramment, les épaisseurs utilisées sont comprises entre 0,6 et 1 m.

Cette technique est le plus souvent utilisée pour des suspensions peu chargées en particules solides, généralement des impuretés.

■ Support

La barrière est constituée d'un support (toile, grille, membrane) qui est une surface filtrante comportant de très nombreux orifices et sur laquelle les particules solides vont se déposer sous la forme d'un lit filtrant ou *gâteau* d'épaisseur croissante. Cette technique représente la *filtration en surface*, *sur membrane* ou *à gâteau* (figure 9.1). On l'emploie habituellement pour les suspensions fortement chargées en matières solides.

Au fur et à mesure que les particules de matière solide sont retenues par la surface filtrante, les canaux disponibles pour le passage du liquide se réduisent en nombre et en dimension. Il se produit ce que l'on appelle un « colmatage » du filtre.

La perte de charge de la suspension traversant le filtre croît progressivement jusqu'à devenir inacceptable. Le matériau filtrant doit alors être soit lavé, soit remplacé.

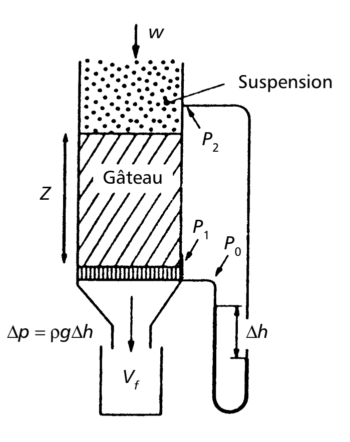


Figure 9.1 – Filtration des liquides sur support.

9.2.2 Loi fondamentale de la filtration

En utilisant le *modèle de Koseny-Carman* simplifié (lors d'une filtration sur support, sans prendre en considération la résistance hydraulique du support) qui assimile la masse poreuse à un faisceau de canaux cylindriques droits et identiques, pareillement inclinés par rapport au sens de l'écoulement et indépendants les uns des autres, la différence de pression qui oblige la suspension à traverser la masse filtrante à la vitesse moyenne w peut s'exprimer par la relation :

$$\Delta p = 180 Z w \mu \frac{(1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} \tag{9.1}$$

ou, en fonction de la surface spécifique des grains de précipité :

$$\Delta p = 5 S_p^2 Z w \mu \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \tag{9.2}$$

avec :
- Z l'épaisseur de la couche de précipité ;
- d_p le diamètre équivalent des particules de précipité ;
- ε la porosité d'un gâteau ;
- μ la viscosité du filtrat à la température de filtration ;
- $S_p = a_p / v_p = 6/d_p$ où a_p représente l'aire et v_p le volume de la particule considérée de forme sphérique.

En notant $r = 5\, S_p^2(1 - \varepsilon)^2/\varepsilon^3$, la relation devient :

$$\frac{\Delta p}{Z} = r\, w\, \mu \tag{9.3}$$

Pour le gâteau incompressible, S_p et ε étant des grandeurs constantes, il résulte que r est également constant. Cette grandeur est une caractéristique du gâteau et porte le nom de *résistance spécifique* de la masse poreuse.
Le débit de filtrat représente le volume différentiel de filtrat ΔV collecté durant un intervalle de temps t :

$$Gv_f = \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = wA \tag{9.4}$$

où A est la surface filtrante.
Il vient après le remplacement de w par son expression issue de (9.3) :

$$Gv_f = \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = \frac{A\Delta p}{r\, w\, \mu} = \frac{\Delta p}{R} \tag{9.5}$$

expression dans laquelle $R = \dfrac{r\, w\, \mu}{A}$ représente la *résistance hydraulique du gâteau* à un moment donné t pendant l'opération de filtration.
On remarque que la résistance R du lit poreux est le produit entre une caractéristique du précipité (résistance spécifique r), une caractéristique du filtrat (viscosité μ) et une caractéristique du lit poreux (le rapport géométrique Z/A).
Il est possible d'intégrer la relation (9.5) uniquement si l'on connaît la variation de l'épaisseur de la couche de précipité avec le volume de filtrat. En considérant χ, le rapport *volume précipité/volume filtrat* des phases sépa-

rées par filtration, l'épaisseur Z de la couche de précipité déposé lors de la filtration d'un volume V de filtrat est :

$$Z = \chi V/A = \textit{volume de précipité/surface de filtration} \tag{9.6}$$

En introduisant la valeur de Z dans la relation (9.5), on obtient *l'équation différentielle de la filtration à travers le gâteau*, qui s'écrit sous la forme :

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = \frac{A^2 \Delta p}{r\,\mu\,\chi\,V} = \frac{A^2 \Delta p}{K_V V} \tag{9.7}$$

où l'on a noté $K_v = r\,\mu\chi$, une grandeur constante pour un gâteau incompressible.

L'intégration de l'équation se fait en connaissant les termes constants et ceux susceptibles de varier de façon sensible. Nous allons considérer le cas idéal d'un gâteau incompressible, qui constitue une approche acceptable dans certaines filtrations.

L'expérience montre que dans nombreux cas, l'équation de Koseni-Carman, bien que critiquable comparée à la complexité réelle du gâteau, permet d'obtenir des résultats assez acceptables.

■ Gâteaux compressibles

À partir de l'équation (9.3), on peut remarquer que la résistance spécifique de la couche filtrante est une fonction de la porosité ε et de la surface spécifique S_p. Elle est également fonction de la pression, car la pression affecte la porosité.

Théoriquement, si la résistance spécifique est indépendante de Δp, le lit de sédiment est incompressible. En réalité r croit avec Δp, puisque la plupart des gâteaux sont compressibles. Une relation empirique souvent utilisée pour exprimer la résistance spécifique s'écrit :

$$r = r_c(\Delta p)^S \tag{9.8}$$

où r_c représente la résistance spécifique du précipité pour $\Delta p = 1$ N/m^2 (gâteau incompressible) et s un coefficient de compressibilité (sa valeur peut varier de 0 à 0,8).

Parfois, on utilise la relation :

$$r = r_c[1 + \beta(\Delta p)^{S'}] \qquad (9.9)$$

Il existe pour de très nombreux types de suspensions, des données expérimentales concernant les constantes r_c, β et s'.

9.2.3 Filtration à travers la couche de précipité

L'équation différentielle indique que la filtration se déroule à pression constante; dans le processus réel, la pression augmente au début de la filtration jusqu'à une valeur convenable permettant d'opérer à pression constante. Ainsi, on peut considérer que la filtration est composée de deux étapes : une première, de très courte durée, où la filtration a lieu à une vitesse de filtration constante, et une seconde ayant lieu à pression constante.

■ Filtration à vitesse constante (ou avec débit constant)

La filtration à vitesse constante est difficile à réaliser et peu économique, car l'augmentation de la pression au fur et à mesure que la résistance hydraulique de la couche de précipité croît (lorsque le débit tend à baisser) ne peut se faire ni en continu ni en rapport avec l'augmentation de la résistance hydraulique.

Si le débit est constant :

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = \frac{V_0}{t_0}$$

et l'équation (9.7) devient :

$$\frac{V_0}{t_0} = \frac{A^2\Delta p}{r_c\,\mu\,\chi\,V_0} \qquad (9.10)$$

d'où, en notant :

$$K_v = r_c\mu\chi$$

on a :

$$t_0 = \frac{K_v V_0^2}{A^2\Delta p} \qquad (9.11)$$

Le volume de filtrat V_0 capté après une période de temps t_0 (durée de la filtration à vitesse constante) résulte de l'équation :

$$\left(\frac{V_0}{A}\right)^2 = \frac{\Delta p t_0}{K_v} \qquad (9.12)$$

■ Filtration sous pression constante

La filtration à pression constante est le procédé le plus utilisé en pratique. La vitesse de filtration diminue avec l'épaisseur du gâteau jusqu'à une valeur limite à partir de laquelle l'opération n'est plus économique. Le calcul se fait en intégrant l'équation différentielle :

$$\int_0^V V\mathrm{d}V = \left(\frac{A^2\Delta p}{K_v}\right)\int_0^t \mathrm{d}t$$

Il résulte :

$$\frac{V^2}{2} = \left(\frac{A^2\Delta p}{K_v}\right)t$$

ou encore :

$$\left(\frac{V}{A}\right)^2 = \frac{2\Delta p}{K_v}t$$

$$\left(\frac{V}{A}\right)^2 = \frac{2\Delta p}{K_v}t \qquad (9.13)$$

d'où :

$$t = \frac{K_v V^2}{2A^2\Delta p} \qquad (9.14)$$

qui donne le volume de filtrat V collecté au moment t, pour une filtration s'effectuant sous pression constante.

Le volume de liquide filtré est une fonction parabolique du temps t.

9.2.4 Filtration à travers le gâteau et la toile filtrante

Si l'on prend en considération la couche filtrante et le support, la résistance hydraulique totale est la somme des résistances opposées au passage du filtrat à travers le lit poreux et la couche filtrante. Afin d'établir l'équation différentielle de la filtration, on remplace la toile filtrante par une couche de précipité d'épaisseur *Z'* (formée lors de la filtration d'un volume *V'* de filtrat) ayant la même résistance hydraulique que celle de la toile.

L'équation (9.7) s'écrit :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{A^2 \Delta p_t}{r_c \, \mu \chi (V + V')} \quad (9.15)$$

où

$$\Delta p_t = \Delta p + \Delta p'$$

avec $\Delta p'$ la différence de pression au passage du filtrat à travers le support filtrant.

■ Filtration à vitesse constante

Quand la vitesse est constante, on a :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{V}{t} = \frac{A^2 \Delta p_t}{r_c \, \mu \chi (V + V')} \quad (9.16)$$

Puisqu'au début de la filtration $V = 0$ et $\Delta p_t = \Delta p'$, il résulte :

$$\frac{V}{t} = \frac{A^2 \Delta p'}{r_c \, \mu \chi V'} \quad (9.17)$$

En éliminant *V'* entre les équations (9.16) et (9.17), on obtient :

$$\left(\frac{V}{A}\right)^2 = \left[\frac{(\Delta p_t - \Delta p')}{r_c \, \mu \chi (V + V')}\right] \quad (9.18)$$

Filtration sous pression constante

Pour une pression constante, en intégrant l'équation (9.15) on trouve :

$$\int_0^V (V + V')\mathrm{d}V = \left(\frac{A^2 \Delta p_t}{K_v}\right)\int_0^t \mathrm{d}t$$

et

$$\frac{V^2}{2} + VV' = \left(\frac{A^2 \Delta p_t}{r_c \; \mu \, \chi}\right)t \tag{9.19}$$

ou, pour le temps t :

$$t = aV^2 + bV \tag{9.20}$$

avec les constantes dimensionnelles a et b ayant les expressions :

$$a = \frac{r_c \; \mu \, \chi}{2A^2 \Delta p_t}$$

et

$$b = \left(\frac{r_c \; \mu \, \chi}{A^2 \Delta p_t}\right)V' = 2aV' \tag{9.21}$$

L'équation (9.20) est connue sous le nom de *relation de Ruth.*

Si, dans l'expression (9.21), on note $Z' = \chi V'/A$ et si on pose $rZ' = r_o$ (résistance spécifique du support), l'expression pour b devient :

$$b = \frac{r_c \; \mu}{A \Delta p_t} \tag{9.22}$$

Les constantes a et b sont déterminées expérimentalement dans une installation de laboratoire.

L'utilité de l'équation de Ruth réside dans la comparaison de la résistance spécifique du gâteau avec la résistance du support, pour savoir s'il est possible de négliger cette dernière.

9.3 Choix des filtres

La bonne marche d'une filtration dépend du choix du filtre ; ce choix doit être fait en tenant compte d'un certain nombre de facteurs, dont les principaux sont énumérés ci-dessous.

Le débit

La vitesse de filtration, et implicitement le débit, dépend des facteurs suivants :

– la nature des particules à retenir ;
– la concentration en particules solides à retenir ;
– la finesse de filtration recherchée et la perte de pression admissible ;
– la qualité de filtration recherchée.

La concentration de la suspension

La proportion solide/liquide permet de définir avant tout :

1. le but de l'opération : clarification, extraction du gâteau ou les deux ;
2. le mode de fonctionnement avec :
   – la durée du cycle, dans le cas d'utilisation des filtres discontinus,
   – la vitesse de rotation ou l'avance de l'élément filtrant, dans le cas d'une filtration en continu.

Les caractéristiques physiques et chimiques du liquide :

– la viscosité,
– la toxicité,
– la corrosion,
– l'inflammabilité.

La toxicité et l'oxydabilité conduisent à choisir des filtres clos travaillant sous pression. L'agressivité et le pH des liquides sont décisifs dans le choix des matériaux.

Le ou les produits à récupérer.

La nécessité ou non de laver le gâteau.

Le degré de séchage du gâteau.

Il est possible d'opérer un choix selon :

La concentration en solides à admettre :

On a généralement :

– les filtres sous pression couvrant une plage de 0,05 % jusqu'à 1,0 %;

– les filtres sous vide allant de 1 % à 50 %.

La limite de finesse ou le seuil de rétention qui définit une dimension moyenne entre les particules les plus grosses présentes dans le liquide et les particules les plus fines retenues par le filtre; on a :

– les filtres sous pression qui permettent une finesse dans une plage comprise entre 5 et 100 μm;

– les filtres sous vide utilisés pour des plages de 50 à 150 μm (excepté le filtre rotatif à précouche dont le seuil de rétention se situe entre 1 et 15 μm).

Le mode de fonctionnement :

– les filtres sous pression travaillent généralement en discontinu, les opérations étant automatisables ou manuelles;

– les filtres sous vide (excepté le filtre Nutsche) opèrent en continu et en automatique.

Afin d'arriver à une solution définitive il est nécessaire d'effectuer des essais de filtration sur des appareils pilotes et avec des échantillons parfaitement représentatifs du produit à filtrer : Les essais réalisés, soit au niveau du laboratoire, soit à l'échelle semi-industrielle, doivent apporter des précisions au sujet :

– du milieu filtrant à choisir;

– de la surface filtrante nécessaire à un type d'opération;

– de la durée des cycles ou de la vitesse de filtration;

– des conditions de lavage et de séchage;

– de l'amélioration de la filtrabilité en modifiant les caractéristiques du dépôt de sédiment par un apport d'adjuvants (afin d'augmenter la porosité et de diminuer la compressibilité du gâteau).

9.4 Appareillage

9.4.1 Généralités

Il existe actuellement plusieurs centaines de modèles de filtres propres à satisfaire les besoins spécifiques de plus en plus divers des industries chimique, alimentaire, nucléaire, mécanique, etc.

Parmi les modèles usuels de filtres, on distingue généralement les filtres sous pression et les filtres à vide. Il y a dans ces deux catégories les filtres destinés à la clarification, l'extraction, la sécurité et le dégrossissage.

■ Clarification

Pour la clarification, on utilise :

- les filtres à sables (sous pression);
- les filtres à précouche (sous pression) :
  - à bougies,
  - à cadres verticaux ou horizontaux;
- les filtres à plaques (sous pression);
- les filtres à tambour rotatif à précouche (sous vide).

■ Extraction

La gamme de filtres utilisés essentiellement pour l'extraction se compose :

- des filtres à tambour (sous vide ou sous pression),
- des filtres-presses (sous pression),
- des filtres à bande (sous vide),
- des filtres à table ou plans horizontaux (sous vide),
- des filtres à trémie ou godets (sous vide),
- des filtres statiques Nutsche.

■ Sécurité

En sécurité, on dispose des filtres à cartouches, à poches et à plaques qui sont tous sous pression.

Dégrossissage

En dégrossissage on utilise principalement les filtres à tamis (sous pression).

9.4.2 Description des filtres usuels

Filtres à tambour

Les filtres les plus adaptés aux grandes productions sont les *filtres rotatifs*, ou *filtres à tambour et à cellules sous vide*. Il existe de nombreuses variétés de ces filtres, qui se différencient non pas par leur principe de fonctionnement, mais par un certain nombre de critères purement technologiques concernant : le tambour du filtre avec ou sans cellules, à toile laquée, à boudins métalliques ou à toile sortante, et surtout la décharge du gâteau essoré par soufflage au moyen d'air comprimé et d'un racloir, par nappe de ficelles ou de chaînes, par rouleau presseur ou par sortie de toile.

Le modèle classique est de type ouvert à tambour rotatif, c'est-à-dire constitués par des cylindres tournant autour d'un axe horizontal, dont le secteur inférieur immergé dans une auge recevant les boues est constamment mis sous vide par un système de distributeurs internes et une pompe à vide externe. Le tambour est un cylindre horizontal composé de cellules indépendantes en forme de secteurs, revêtu d'une toile filtrante tendue sur un support perforé en métal ou en matière plastique, et immergé partiellement dans une auge agitée et alimentée en produit à filtrer. Un tube, soudé dans le fond de chaque cellule, relie celle-ci à la face avant plane d'un distributeur.

L'eau interstitielle du mélange liquide-solide qui traverse les toiles filtrantes recouvrant les cylindres, est collectée, puis éliminée par une pompe d'extraction, tandis que les solides se déposent en un gâteau de filtration, séché au fur et à mesure par la rotation du tambour, puis décollé de la toile, avant une nouvelle immersion de celle-ci dans la boue.

Pendant la rotation lente du tambour, les cellules sont immergées à tour de rôle dans l'auge. Sous l'action du vide, le liquide traverse la toile filtrante, et les sédiments se déposent en gâteau sur la toile. Le tambour continuant son mouvement de rotation, le gâteau émerge et reste maintenu à la surface de la cellule, du fait de la dépression régnant dans ce secteur. Si on le désire, on peut le laver en pulvérisant à sa surface le

liquide approprié qui pourra donc être recueilli séparément. La cellule sort ensuite de la zone de lavage et, grâce au vide que l'on maintient, de l'air est aspiré au travers du gâteau et entraîne une grande partie du liquide d'imprégnation. C'est l'essorage.

Dans la variante de filtre sans cellules, le tambour est entièrement clos et étanche, avec du vide dans la totalité du volume du tambour. Il est possible de filtrer avec cet appareil des suspensions particulièrement difficiles et d'obtenir un gâteau très mince.

Les filtres industriels à tambour rotatif ont des tambours dont les surfaces s'échelonnent entre 10 et 60 m^2, pour des diamètres et des longueurs allant respectivement jusqu'à 3,5 et 6 m. La vitesse de rotation du tambour est de l'ordre de 1 tr/min.

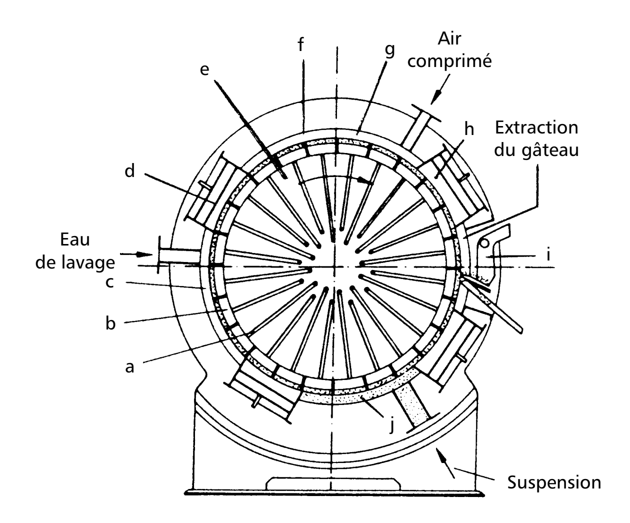


Figure 9.2 – Filtre à tambour sous pression :
a) tuyauteries de liaison robinet-cellule; b) cellule filtrante;
c) secteur de lavage; d) séparateurs; e) tambour;
f) enceinte sous pression; g) secteur d'essorage;
h) élément séparateur; i) racloir; j) secteur de filtration.

Les *filtres à tambour sous pression* travaillant en continu existent en deux variantes :

– la première variante est similaire aux filtres à tambour sous vide avec la différence que tout le dispositif se trouve dans un carter sous pression avec sas étanche pour l'extraction en continu du gâteau ;
– la deuxième variante (figure 9.2) comporte un tambour rotatif, divisé en plusieurs cellules (secteurs) étanches, et enfermé dans une enceinte qui se trouve sous pression dans la zone de travail. L'extraction du sédiment se fait par soufflage d'air comprimé et racloir.

■ Filtres-presses

Un type particulier et très important de filtre est le *filtre-presse*, très utilisé dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique. On distingue trois types de filtres-presses :

– à plateaux et cadres ;
– à plateaux chambrés ;
– à plaques.

□ Filtres à plateaux et cadres

Les *filtres à plateaux et cadres* (figure 9.3) sont constitués par une succession alternée de cadres et de plateaux supportés par des rails et maintenus les uns aux autres par pression. Les plateaux sont des plaques métalliques pleines dont les faces présentent des cannelures verticales afin de drainer le liquide filtré et recouvertes de toile filtrante. Les cadres ont pour but de maintenir un certain écartement entre les plateaux successifs et de donner naissance à un volume dans lequel on introduit le liquide à filtrer. Les plateaux, cadres et la toile filtrante présentent deux orifices diagonalement opposés, qui après serrage vont former deux collecteurs. Par un des collecteurs arrive la suspension à filtrer, tandis que le deuxième sert à l'évacuation du filtrat. Le filtrat traverse la toile déposée sur les cadres, s'écoule par les rainures des plateaux et rejoint le collecteur d'évacuation. Les particules solides, retenues par la toile, s'accumulent dans l'espace compris entre deux plateaux et forment ce que l'on appelle un gâteau. Lorsque les espaces sont remplis de solide, les gâteaux sont recueillis en faisant cesser la pression exercée sur les cadres et les plateaux. La pression

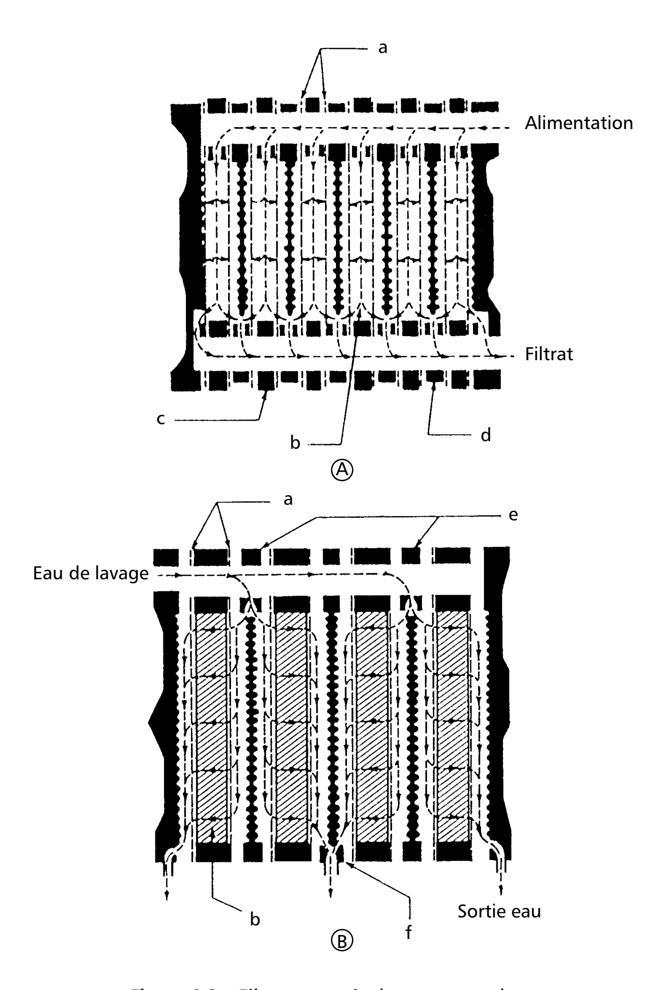


Figure 9.3 – Filtre-presse à plateaux et cadres :
(A) en service; (B) ouvert pour lavage; a) toile filtrante;
b) gâteau; c) cadre; d) plateau; e) cadre avec ouverture pour entrée eau;
f) cadre avec ouverture pour sortie eau.

de service peut aller habituellement de 5 à 15 bars, mais peut atteindre des valeurs de 30 bars. L'épaisseur des cadres varie de 20 à 50 mm ; des valeurs de 70 mm sont utilisées pour les gâteaux à grande filtrabilité.

Il existe une très grande diversité de surfaces de filtration, de quelques décimètres carrés pour les filtres de laboratoire, jusqu'à 400 m^2 (les plateaux mesurent alors 1 500 mm × 1 500 mm).

☐ Filtres à plateaux chambrés

Les filtres-presses modernes mis en œuvre sont généralement du type *à plateaux chambrés* (gaufrées sur les deux faces de plateaux contiguës). La décharge des gâteaux y est plus facile à mécaniser, par rapport aux filtres *à cadres* dont l'automatisation est plus compliquée et plus coûteuse. De plus, ces filtres sont bien adaptés aux épaisseurs de gâteaux généralement pratiquées et s'échelonnant entre 20 et 30 mm. les temps de pressée sont directement proportionnels à l'épaisseur des gâteaux. Des épaisseurs supérieures à 30 mm nécessiteraient des temps de pressée trop longs.

Les dimensions des plateaux vont de 0,3 m × 0,3 m à 1,5 m × 1,5 m. Dans ce dernier cas, le volume utile pour 100 à 120 chambres peut atteindre 10 m^3, ce qui correspond à une surface totale de filtration de 400 à 450 m^2.

Suivant le type de suspension et le conditionnement appliqué, les temps de pressée pratiqués sont de une à six heures, mais le plus souvent on les limite à deux ou trois heures. Bien qu'étant l'appareil le plus coûteux en investissement dans pratiquement tous les cas, le filtre-presse dans sa version moderne est de plus en plus utilisé, surtout dans la filtration d'eaux résiduaires.

☐ Filtres à plaques

Bien qu'identiques aux filtres à plateaux et cadres dans leur principe, les *filtres à plaques* ont des applications différentes (industrie des boissons et pharmaceutique).

■ Filtres à bande

Fonctionnant essentiellement en continu, les *filtres à bande* sont constitués par une ou deux bandes sans fin en caoutchouc perforé supportant

une bande de toile filtrante, tendue entre deux tambours (figure 9.4). Un dispositif à vitesse réglé entraîne le tambour de tête, tandis que le tambour de queue est réglable pour assurer la tension des bandes. Un deuxième système de rouleaux indépendants tend la toile filtrante, qui ne se calque sur la bande que dans la zone de filtration.

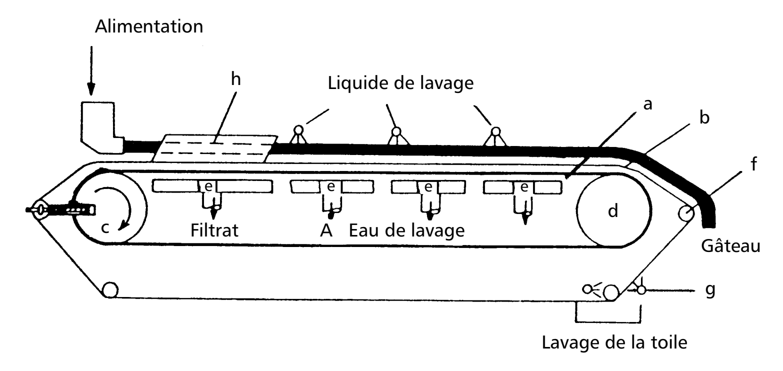


Figure 9.4 – Filtre sous vide à bande sans fin : a) bande transporteuse; b) bande filtrante; c) tambour de tête; d) tambour de queue; e) boîte à vide; f) cylindre de retour; g) dispositif de lavage de la toile; h) régulateur de niveau.

De par leur principe, ces filtres provoquent une déshydratation progressive, qui s'effectue en trois temps sur des boues bien floculées :

– dans un premier temps, il s'agit d'un simple égouttage de l'eau interstitielle libérée par la floculation, sorte de drainage, selon le principe de la filtration sous très faible pression;
– dans un deuxième temps, c'est le pressage, qui rend le gâteau filtrant compact, selon le principe même de la filtration sous pression;
– dans un troisième temps, enfin, c'est le cisaillement de la masse, pour en extraire le maximum d'eau libre et liée, et pour lequel sont combinées les techniques de pression et de cisaillement.

Ces deux mécanismes distincts expliquent les meilleurs résultats obtenus par les filtres utilisant deux toiles : la première à grosses mailles favorisant l'égouttage, la seconde à mailles fines pour le pressage.

Réalisé sur un appareillage horizontal, vertical, ou combiné (horizontal et vertical), il comprend une bande unique (pour les appareils horizontaux) ou double (appareils verticaux et combinés), la pression étant exercée par une bande auxiliaire presseuse et non filtrante (dans le cas de la bande filtrante unique).

La bande presseuse emprisonne la boue, déjà suffisamment consistante, sur la première partie de la bande filtrante, et l'essorage se poursuit avec l'application de pressions progressivement plus fortes, à l'aide de rouleaux agissant sur la bande presseuse.

■ Filtres automatisés

C'est pour répondre aux besoins de siccité plus élevée des gâteaux par rapport à un filtre à bande classique et aussi de réduction de main-d'œuvre par rapport au filtre-presse que s'inscrit le développement récent d'une nouvelle gamme de filtres entièrement automatisés. Il s'agit de nouveaux matériels procédant à une filtration en couche mince et fonctionnant à la fois comme un filtre à bandes et un filtre-presse entièrement automatique.

Ces filtres ont été conçus pour viser deux objectifs : continuité de fonctionnement et obtention d'une siccité élevée des gâteaux. Un fonctionnement satisfaisant exige, comme pour les filtres à bandes, une « superfloculation » préalable des boues à l'aide de réactifs polymériques appropriés, à des dosages du même ordre de grandeur.

■ Filtres à disques

Dans cette catégorie, une série de disques (figure 9.5) verticaux divisés en secteurs et garnis de toiles filtrantes sont fixés parallèlement sur un arbre mis sous vide par une tête distributrice.

Comme dans le cas du filtre rotatif à tambour, les disques plongent dans une auge d'alimentation en bouillie, et les sédiments sont retenus par aspiration sur les deux parois de chaque disque ; ensuite ils sont essorés et raclés de façon analogue aux filtres à tambour. Pour le même

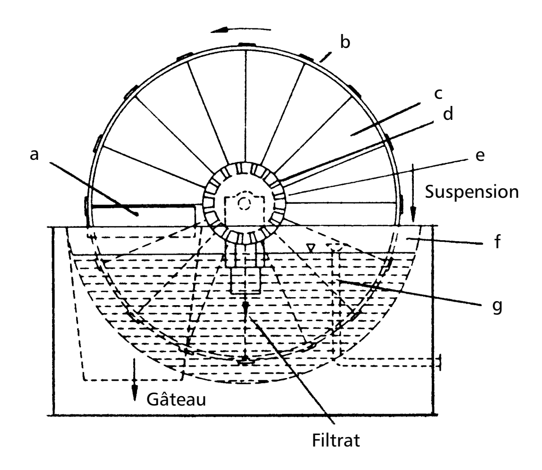


Figure 9.5 – Filtre (sous vide) rotatif à disques :
a) couteau racleur; b) élément filtrant; c) secteurs;
d) prise de vide; e) valve distributrice;
f) cuve de filtration; g) trop-plein.

encombrement, ces filtres disposent d'une surface filtrante presque deux fois supérieure à celle d'un filtre rotatif. Le diamètre des disques peut aller de 1,2 à 3,6 m^2 avec une surface filtrante de 280 m^2.

■ Filtres statiques Nutsche

Les *filtres statiques Nutsche* (figure 9.6) sont des récipients possédant un double fond avec accumulation du liquide au-dessus du premier fond (paroi filtrante constituée par une plaque perforée servant de support à un élément filtrant). Le liquide est aspiré par la prise de vide se trouvant entre la surface filtrante et le fond fixe. Ce sont, en d'autres termes, des *Buchner* de grand modèle. Ils ne peuvent être utilisés que pour filtrer des particules cristallisées pouvant former des gâteaux épais (jusqu'à 50 cm), car la surface de filtration est petite (de 0,5 à 3 m^2).

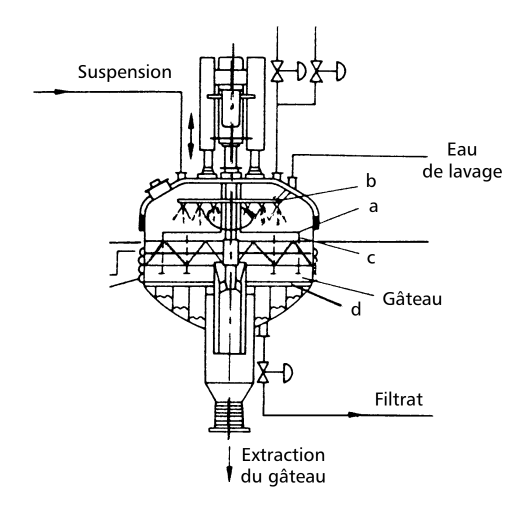


Figure 9.6 – Filtre sous vide statique Nutsche :
a) agitation; b) rampe d'arrosage; c) vis sans fin; d) support filtrant.

■ Filtres à tamis

Les *filtres à tamis*, mettant en jeu des surfaces de filtration faibles (moins de 1 m^2), sont en règle générale réservés à des filtrations relativement grossières (mailles de l'ordre de 100 à 500 μm) des liquides peu chargés.

Les tamis sont lavables :

– soit après extraction du tamis de son enveloppe de pression, et dans ce cas l'opération est entièrement manuelle;

– soit par retour d'eau (opération manuelle ou automatique).

Prévus pour des pressions de service de 0,5 à 100 bars, les filtres à tamis sont de simples éléments placés en ligne sur des canalisations de 25 à 900 mm de diamètre, pour éliminer des impuretés grossières et protéger les pompes, turbines, échangeurs et appareils de contrôle. Le liquide doit traverser une toile tamisante, généralement métallique, en forme de panier et supportée par une tôle perforée.

La forme simple de ces filtres permet également une construction en matières plastiques pour la filtration de produits agressifs. Le nettoyage se fait en retirant le panier.

■ Filtres à cartouches

Les *filtres à cartouches* consistent en une enveloppe cylindrique dans laquelle sont placées parallèlement une ou plusieurs cartouches (filtres mono ou multicartouches). La filtration se fait dans la profondeur d'une masse filtrante qui peut être en textile, en porcelaine poreuse ou en métal pour des finesse de filtration comprises entre 0,2 et 50 μm.

Ces filtres mettent en jeu des surfaces de filtration faibles (5 à 10 dm^2 par cartouche) et sont donc réservés soit pour les faibles consommations, soit pour les liquides peu chargés en matière en suspension.

Lorsque la ou les cartouches sont colmatées, le filtre doit être ouvert et les cartouches sont soit remplacées par des cartouches neuves, soit régénérées par lavage.

La rapidité de colmatage et donc la fréquence de changement de cartouches sont fonction, entre autres, de la finesse et de la perte de charge; la finesse doit être soigneusement déterminée en fonction de ce que l'on recherche réellement. Le nettoyage des cartouches est fait par contre-courant, par ultrasons ou par trempage dans un bain permettant de dissoudre les impuretés retenues.

9.5 Traitement de post-filtration

Après l'opération de filtration, le gâteau formé est imprégné d'un liquide de composition identique à celle du filtre qu'il convient en règle générale d'éliminer. Ainsi, le traitement de post-filtration consiste essentiellement à laver et essorer le gâteau. Quelquefois, l'élimination des très fines particules subsistant dans le filtrat doit être poursuivie par un traitement de finition; dans ce qui suit, on se limite uniquement aux opérations de *lavage* et de *déshydratation*.

L'emploi de ces opérations complémentaires à la filtration revêt une importance croissante, qu'il s'agisse de produire des solides de plus en plus purs, de récupérer le plus possible de soluté ou de diminuer les coûts de transport et de séchage thermique.

9.5.1 Lavage du gâteau de filtration

Le lavage du gâteau a pour objectif l'extraction des substances dissoutes présentes dans le liquide interstitiel contenu dans les pores du gâteau de filtration. L'opération se fait au moyen d'un solvant approprié, le liquide de lavage, dans le même appareil que celui qui a servi à la filtration ou dans d'autres machines situées en aval suivant les performances à atteindre.

Il existe deux techniques pour laver les gâteaux de filtration :

- le *lavage par dilution* (repulpage), qui consiste à mélanger le solide avec le liquide de lavage dans une cuve annexe puis à refiltrer cette pulpe débarrassée du soluté, cette opération étant répétée autant de fois que le degré de pureté requis l'exige; le repulpage du solide, suivi d'un lavage à co-courant ou à contre-courant, est pratiqué lorsque la concentration en soluté est faible et que le mécanisme de transfert diffusionnel devient prépondérant;
- le *lavage par déplacement*, une opération beaucoup plus simple et donc souvent préférée, qui consiste à faire percoler la liqueur de lavage à travers le gâteau déposé sur le filtre; le liquide de lavage déplace ainsi (en écoulement piston dans le meilleur des cas) le liquide interstitiel en éluant éventuellement le soluté qui serait adsorbé ou absorbé au sein du solide.

Le choix est aussi dicté par la technologie de filtration utilisée : les filtres à disque et à tambour sous vide, qui ne permettent pas d'obtenir des performances élevées en lavage, peuvent être complétés en aval, le cas échéant, par des cuves de repulpage. Lorsque les particules constituant le gâteau sont grossières, une quantité importante de liquide interstitiel peut être éliminée par essorage, avant lavage.

La filtration est suivie normalement par le lavage du gâteau, opération nécessaire pour la récupération du filtrat ou pour la purification du pré-

cipité. Il faut y procéder dès que la perte de charge du filtre atteint un maximum de l'ordre de 0,25 à 0,4 bar, sous peine :

– de voir le débit de filtrat diminuer de façon importante;
– de voir le filtre « éclater », c'est-à-dire relâcher dans le filtrat une partie des particules retenues;
– d'avoir des difficultés à débarrasser entièrement la masse filtrante de ses impuretés.

Le lavage (habituellement de l'eau) se fait à contre-courant ou équicourant et dans la plupart des appareils le liquide de lavage suit le trajet du filtrat.

Expérimentalement établie, la loi de variation de la concentration dans l'effluent est de la forme :

$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} = -k\left(\frac{Cw_{lv}}{Z}\right) \qquad (9.23)$$

d'où, en intégrant, il résulte l'expression qui donne la concentration du liquide de lavage à un moment t :

$$C = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{kw_{lv}}{Z}\right) \qquad (9.24)$$

où :

– C_0 est la concentration du liquide de lavage au début de la phase de lavage ($t = 0$), w_{lv} la vitesse de lavage, Z l'épaisseur du lit de sédiment.
– Le coefficient k est une fonction des propriétés physico-chimiques du gâteau et du liquide de lavage; il se détermine expérimentalement en mesurant les concentrations C_1 et C_2 aux temps de lavage t_1 et t_2 :

$$k = \left(\frac{Z}{w_{lv}}\right)\left[\frac{\ln(C_1/C_2)}{(t_2 - t_1)}\right] \qquad (9.25)$$

La vitesse de lavage est égale à la vitesse de filtration, ainsi le débit Gv_{lv} du liquide de lavage est égal au débit du filtrat au dernier moment de la filtration.

Le débit d'eau de lavage pour la filtration sous pression constante sera :

$$G_{v,lv} = \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2aV_f + b} \tag{9.26}$$

expression dans laquelle V_f est le volume de filtrat à la fin de la filtration. Dans le cas des filtres-presses, le liquide de lavage circule à travers un gâteau deux fois plus épais, alors que la surface représente la moitié de celle de la filtration. Le débit de lavage sera égal au quart du débit final de filtration :

$$G_{v,lv} = \frac{1}{4(2aV_f + b)} \tag{9.27}$$

9.5.2 Déshydratation (déliquorage)

Cette opération a pour but d'enlever une partie du filtrat résiduel en diminuant l'humidité du gâteau. À cet effet, dans un nombre limité de cas, un accroissement de la pression en fin de filtration suffit. Cependant les caractéristiques recherchées imposent bien souvent l'utilisation de techniques spécifiques. Les deux techniques classiquement utilisées, seules ou combinées, qui n'impliquent pas de changement de phase du liquide, sont les suivantes :

– les forces de « désaturation » sont appliquées sur le liquide par effet centrifuge, soufflage ou succion d'air (drainage) ; ces forces ont un faible effet sur la structure du gâteau, et la porosité reste constante ; seule une diminution de la saturation est recherchée ;
– les forces mises en œuvre tendent à réduire le volume des vides au sein du gâteau et modifient donc significativement sa structure ; le volume de liquide contenu dans la masse poreuse diminue, mais le réseau de pores reste saturé ; cette action de pressage est obtenue soit par compression mécanique sur des presses (presses hydrauliques, presses à courroies ou à rouleaux, presses à vis, membranes de compression) ou des filtres presseurs, soit en augmentant la pression de filtration en fin d'opération (utilisation d'un liquide de lavage forcé à contre-courant, perméation de liquide visqueux).

Les méthodes qui mettent en œuvre un drainage hydrodynamique (gravitaire ou forcé) ne sont efficaces que lorsque la structure du gâteau est « ouverte », ce qui impose une taille moyenne minimale pour les particules constituant la masse poreuse. La limite de taille peut être fixée autour de 50 μm, et la valeur de la perméabilité est comprise entre 10^{-10} et 10^{-15} m^2. Lorsque le drainage a lieu uniquement sous l'effet de la pesanteur, les particules doivent être beaucoup plus grosses, de l'ordre de 500 μm.

9.6 Filtration centrifuge (Essorage)

La séparation des constituants dans une opération d'*essorag*e s'effectue par le passage de la phase liquide au travers d'un *élément filtrant* sous l'action d'un champ centrifuge. Cet élément filtrant (textile, métallique ou mixte), fixé contre la paroi interne du rotor (panier), est le support sur lequel viennent se déposer les particules solides constituant ainsi une couche perméable appelée *gâteau*. Il s'agit donc d'une filtration sur support dans laquelle la différence de pression s'exerçant de part et d'autre d'une masse filtrante est créée par un anneau liquide en rotation ; il permet d'obtenir des solides plus secs. L'essorage centrifuge exige que les particules solides déposées contre la paroi du rotor en couche plus ou moins épaisse conservent, dans les conditions de pression développée par la centrifugeuse, une *perméabilité* suffisante. En pratique, le diamètre minimal des particules pouvant être traitées se situe autour de 5 μm. Pour certains constituants, la perméabilité du gâteau de particules diminue lorsque la pression développée dans le panier de l'essoreuse augmente et cette technique de filtration peut être, dans des cas limites, mal adaptée.

En général, *un cycle d'essorage centrifuge* comporte les opérations suivantes :

– le chargement du panier (alimentation et filtration de la suspension) ; la centrifugeuse tourne soit à sa vitesse maximale, soit à une vitesse réduite ; pendant cette période, le gâteau se forme contre l'élément filtrant fixé sur la paroi interne du panier par combinaison des phénomènes de filtration (vitesse des particules et du liquide identiques) et de sédimentation progressive (vitesse des particules supérieure à celle

du liquide), alors que la phase liquide s'écoule au travers de la couche poreuse ;
– lavage éventuel du gâteau par un liquide de lavage qui traverse cette couche poreuse, permettant soit l'élimination du liquide mère contenu dans les interstices par déplacement et diffusion, soit la dissolution d'impuretés absorbées par les particules solides ;
– l'essorage proprement dit, au cours duquel le liquide interstitiel s'élimine progressivement des particules solides jusqu'à atteindre l'équilibre entre les forces capillaires et les forces centrifuges ; l'élimination du liquide comporte deux phases successives : celle correspondant au liquide emprisonné dans les interstices les plus importants situés entre les différentes particules, puis celle correspondant au liquide emprisonné dans les interstices les plus petits au voisinage des surfaces de contact des particules et du liquide adsorbé (égouttage) ;
– le débattissage du gâteau, opération réalisée à l'aide d'un dispositif de raclage, l'essoreuse tournant soit à la vitesse maximale, soit à une vitesse très faible (30 à 60 tr/min).

Dans la pratique, le calcul de la durée d'un cycle d'essorage requiert les données numériques suivantes :
– les caractéristiques physiques des phases liquide et solide ;
– les caractéristiques physiques du gâteau de particules.

La résistance spécifique du milieu poreux constitué par le gâteau est la grandeur physique, indépendante de la masse de particules, qui caractérise sa résistance à l'écoulement du liquide (filtrat). Seuls des essais en filtration (ou perméation) statiques ou en centrifugeuse pilote permettent de déterminer cette grandeur.

Il existe :
– des essoreuses à axe de rotation vertical qui fonctionnent donc toujours en discontinu ; pour produits chers, élaborés en petite quantité, par campagnes ;
– des essoreuses continues à axe horizontal ou vertical ou encore oscillant à axe vertical ;
– des essoreuses intermittentes également à axe horizontal ; les diamètres de panier vont de 250 à 2100 mm (Figure 9.7). Toutes les opérations

du cycle (chargement, lavage, essorage, déchargement du sédiment) s'effectuent à la vitesse normale de rotation (maintenue constante), le déchargement du gâteau essoré étant assuré par un dispositif appelé couteau ou racloir.

Le diamètre des essoreuses étant plus important que celui des centrifugeuses (l'effet centrifuge ne dépasse pas 2 000 à 2 500 g), leur vitesse de rotation est plus faible.

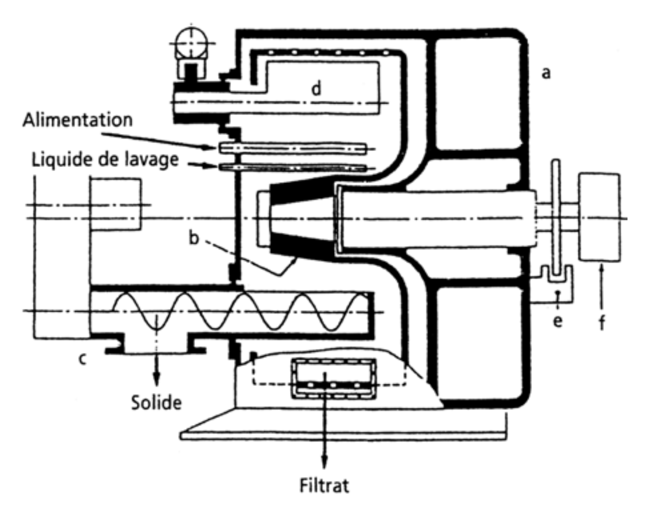


Figure 9.7 – Essoreuse à axe horizontal et racloir. a) cuve ; b) panier ; c) dispositif de déchargement ; d) racloir ; e) frein ; f) poulie réceptrice.

10 • FLUIDISATION

10.1 Définitions et généralités

Lorsque l'on envoie un courant de fluide en dessous d'un lit poreux, placé par exemple dans une colonne, et que l'on augmente le débit, la perte de charge augmente conformément aux équations données pour l'écoulement au travers d'un milieu poreux. Ceci se traduit par une poussée exercée sur l'ensemble des particules constituant le lit. Lorsque la poussée devient suffisante, elle équilibre globalement la pesanteur. Si l'on augmente le débit du fluide au-delà de cette valeur, les particules ont tendance à se soulever sous l'influence de cette poussée. Mais, tant que la vitesse relative fluide-particule est inférieure à la vitesse limite de chute de ces dernières, celles-ci ne se soulèvent en bloc que très peu de temps. Très vite, de plus en plus de particules se trouvent animées d'un mouvement désordonné tout en occupant globalement un volume plus grand. Il y a dilatation du lit, c'est-à-dire augmentation de sa porosité, ce qui entraîne une diminution de la perte de charge. Cette diminution se poursuit jusqu'au moment où il y a de nouveau équilibre entre la perte de charge et les forces de pesanteur.

Le lit de particules ainsi dilaté est dans un état d'équilibre stable. Aussi possède-t-il des propriétés très particulières, et notamment une mobilité analogue à celle d'un fluide. Il présente une surface libre très nette, et peut s'écouler dans une canalisation lorsqu'il existe une différence de pression à ses deux extrémités. C'est pourquoi l'on dit qu'il y a *fluidisation*.

D'une manière générale, on distingue deux régimes de fluidisation :

– La *fluidisation particulaire*; cas où le lit présente une densité moyenne de particules à peu près constante d'un point à l'autre. À l'échelle macroscopique, on peut considérer le lit comme *homogène* (il n'existe pas de zones sans solides, et pas de bulles). Ce type de fluidisation par un gaz est réalisé avec de très fines particules.
– La *fluidisation agrégative*; cas dans lequel on observe une apparition de bulles pratiquement exemptes de solide. C'est la situation la plus fréquemment rencontrée en fluidisation gaz-solide et dans le cas de lits bouillonnants.

Lorsque la fluidisation est provoquée par un gaz, le lit fluide est loin d'être homogène; il est, en fait, constitué de zones riches en particules (phase dense) et de zones pauvres en particules (phase diluée).

Le passage d'un gaz à travers une couche de particules solides conduit, suivant la vitesse superficielle du gaz, à des régimes différents de fluidisation (figure 10.1) :

– *renardage* : des fentes par lesquelles le fluide passe d'une façon privilégiée, apparaissent dans le lit;
– *bullage* : il y a formation de bulles à la surface du lit, qui semble bouillir comme un liquide. La multiplication des bulles entraîne leur coalescence, d'où la formation de bulles plus importantes;
– *pistonnage* : le lit se fragmente en fractions séparées par des zones de fluide exempt de solide (les bulles occupent toute la section de la colonne).

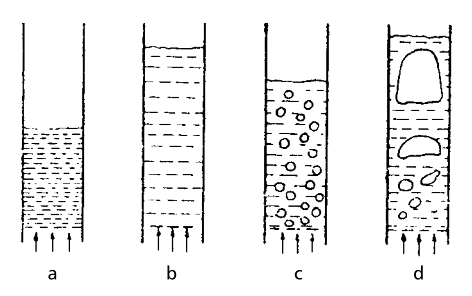


Figure 10.1 – Différents régimes de fluidisation :
a) fluidisation à vitesse minimale; b) homogène; c) bullage; d) pistonnage.

Ces phénomènes n'affectent pas gravement le schéma théorique si le fluide est un liquide. Il n'en est pas de même s'il s'agit d'un gaz. Dans ce cas, le bullage est un phénomène général qui apparaît lorsque la vitesse du gaz atteint une certaine valeur qui n'est nettement supérieure à la vitesse qui provoque la fluidisation que si les particules sont très fines. La plage des vitesses de gaz permettant la fluidisation peut donc être très étroite, voire inexistante.

Dans le cas d'une fluidisation par un liquide, le lit fluidisé est beaucoup plus homogène et on atteint ce que l'on appelle la fluidisation particulaire. De la même façon, une fluidisation assez homogène peut être obtenue en injectant deux phases fluides (gaz + liquide) au bas de l'appareil; on obtient un *lit en ébullition*.

Selon la nature des fluides utilisés pour obtenir un lit fluidisé, on peut distinguer :

– les lits fluidisés gaz-solide;
– les lits fluidisés liquide-solide;
– les lits fluidisés gaz-liquide-solide (dits lits bouillonnants).

On va aborder dans ce chapitre uniquement le cas de la fluidisation par un gaz.

Avant de démarrer une opération en lit fluidisé, il est nécessaire de vérifier si les poudres sont aptes à être correctement fluidisées.

Geldarf a pu classer les solides en poudre en quatre catégories selon leur aptitude à la fluidisation. Les paramètres pour ce classement sont : la masse volumique apparente des grains ($\Delta\rho = \rho_p - \rho_f$) et le diamètre moyen équivalent $d_{p,eq}$.

Les quatre classes mises en évidence par Geldarf sont :

– **Classe A** : *les poudres fines et légères* ($20 < d_p < 150$ µm et $\rho_p < 1\,500$ kg/m^3); de type particulier et avec une désaération lente, la fluidisation de ces grains est aisée; exemples de poudres : divers catalyseurs.
– **Classe B** : *les poudres sableuses* ($80 < d_p < 800$ µm et $1\,500 < \rho_p < 4\,000$ kg/m^3); fluidisation facile de type agrégative avec désaération très rapide; exemple de poudre : le sable.
– **Classe C** : *les poudres fines cohésives* ($d_p < 30$ µm); fluidisation difficile à cause des forces de surface très élevées entre grains; exemple de poudre : farine, talc.

– **Classe D** : *les poudres granuleuses* (d_p > 800 µm) ; fluidisation possible, mais il préférable d'utiliser le lit à jets ; exemple de poudre : les céréales.

Une bonne fluidisation est assurée par une poudre caractérisée par :

– une bonne dispersibilité et une bonne coulabilité (taille des particules comprise ente 50 et 500 µm dans les classes A et B) ;
– une distribution raisonnable des granulométries ;
– une bonne résistance au frittage (attrition).

10.2 Considérations théoriques

Une fois vérifiée la faisabilité de mise en fluidisation, trois grandeurs hydrodynamiques doivent être déterminées :

– la vitesse superficielle minimale de fluidisation $w_{\min f}$;
– la vitesse superficielle provoquant l'entraînement d'au moins une partie du solide w_f ;
– l'expansion du lit en fonction de w_f.

10.2.1 Vitesse minimale de fluidisation

Le mouvement aléatoire des particules engendrées par la circulation des fluides ne pourra être obtenu que si la vitesse ascendante du fluide dépasse une certaine limite (vitesse minimale de fluidisation $w_{\min f}$). Au delà de cette vitesse, le lit se met en mouvement et subit une expansion. En deçà, la position relative des particules est conservée ; on dit que le lit reste fixe.

On détermine la vitesse à laquelle intervient la fluidisation en fonction de la pression due à la pesanteur et de la pression correspondant à la perte de charge du fluide à travers un milieu poreux.

Soit un lit de particules homogènes disposées dans une colonne au-dessus d'une plaque perforée. Un fluide réel (air) s'écoule au travers du lit. Dans les cas les plus fréquents (particules fines), la fluidisation se produit en régime laminaire.

Pour un certain débit, la perte de charge du fluide traversant le lit poreux est donnée par la *relation de Kozeny-Carman* :

$$\Delta p = 180 Z_o \left[\frac{\mu(1-\varepsilon_o)^2}{d_p^2 \varepsilon_o^3}\right] w_{\min f} \qquad (10.1)$$

dans laquelle Z_o est la hauteur initiale du lit de particules, ε_o la porosité du lit, d_p le diamètre des particules et μ la viscosité du fluide.

Lorsque cette perte de pression est égale à la pression exercée par le poids du lit de particules (20.2) le lit commence à se soulever ; c'est le *seuil de fluidisation*, caractérisé par la vitesse minimale de fluidisation $w_{\min f}$.

$$\Delta p = \frac{mg}{A} = \frac{\Delta\rho A Z_o(1-\varepsilon_o)g}{A} = \Delta\rho Z_o(1-\varepsilon_o)g \qquad (10.2)$$

$$w_{\min f} = \frac{d_p^2 \varepsilon^3 \Delta\rho g}{180\mu(1-\varepsilon_o)} \qquad (10.3)$$

avec A, l'aire de la section de la colonne et $\Delta\rho = (\rho_p - \rho_f)$ la différence entre les masses volumiques des particules et du fluide.

On remarque que $w_{\min f}$ ne dépend pas du diamètre de la colonne.

Dans les cas usuels (particules solides comprises entre 30 et 1 000 µm pour la fluidisation en phase gazeuse), la fluidisation intervient en régime laminaire.

L'utilisation de la relation de $w_{\min f}$ pose quelques problèmes, car il est très difficile d'évaluer la valeur de la porosité ε du lit au moment de la fluidisation. En l'absence des données expérimentales, le rapport $\varepsilon/(1-\varepsilon)$ peut être évaluer à 0,091.

Dans la littérature spécialisée on trouve d'autres expressions permettant le calcul de la vitesse minimale de fluidisation. Ainsi, pour les lits monodispersés, *Leva* donne la relation :

$$w_{\min f} = 0{,}00935\left[\frac{d_p^{1,8824}}{v^{0,8824}}\right]\left[\frac{\rho_p - \rho_f}{\rho_f}\right]^{0,9412} \qquad (10.4)$$

valable pour un régime d'écoulement laminaire.

Une autre relation est proposée par *Rowe* :

$$w_{\min f} = 0{,}00081 \frac{(\rho_p - \rho_f) g d_p^2}{\mu} \tag{10.5}$$

dont la validité concerne tous les régimes d'écoulement.

Pour comprendre le sens physique de la vitesse superficielle minimale de fluidisation, plusieurs approches sont possibles. La plus simple est la suivante :

Quand on fait circuler un fluide de bas en haut au travers d'un lit de particules solides en mesurant la perte de charge en fonction de la vitesse superficielle du fluide, on obtient une courbe qui a qualitativement la forme représentée sur la figure 10.2. Aussi longtemps que la vitesse superficielle du fluide reste inférieure à $w_{\min f}$, on constate une augmentation de la perte de charge avec w_f. La perte de charge enregistrée correspond à celle résultant de manière classique de l'écoulement d'un fluide à travers un matériau granulaire en lit fixe.

La courbe en traits correspond au premier détassement du lit : la fraction de vide est inférieure à celle du lit détassé par fluidisation préalable.

La *vitesse pratique* de fluidisation est la vitesse utilisée dans les installations industrielles. Cette vitesse, comprise entre la vitesse minimale et la vitesse maximale de fluidisation, se détermine expérimentalement en fonction

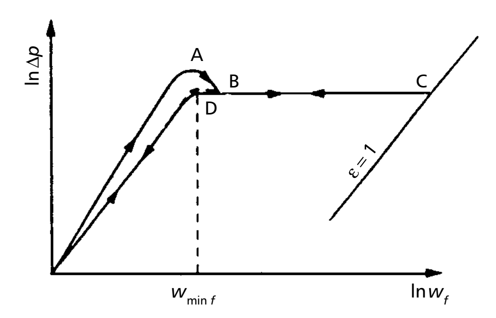


Figure 10.2 – Variation de la chute de pression en fonction de la vitesse du fluide de fluidisation.

de l'humidité des particules solides, du degré de distribution du fluide, de la qualité de la structure du lit, etc.

Remarque

Dans le cas où l'on sort du régime laminaire, les relations sont évidemment modifiées, mais il n'en résulte pas de différences fondamentales de comportement.

Le *lit bouillonnant* correspond à une amélioration du lit fluidisé. La vitesse de l'air ou du gaz de mise en suspension est plus grande, tout juste inférieure à celle correspondant au début du transport pneumatique.

10.2.2 Vitesse maximale de fluidisation

Au-delà de w_{mf}, les grains sont individualisés et sujets à des mouvements variés dans toutes les directions. Mais, pour une vitesse donnée, leur position moyenne reste statistiquement fixe ; le lit a donc une hauteur Z constante, qui croît quand le débit de fluide augmente :

$$\frac{Z}{Z_o} = \frac{(1-\varepsilon_o)}{(1-\varepsilon)} \tag{10.6}$$

La perte de charge reste constante pendant la fluidisation, la porosité du lit fluidisé croît avec la hauteur Z et avec la vitesse w en colonne vide :

$$\frac{w}{w_{\text{min}f}} = \left[\frac{(1-\varepsilon_o)}{\varepsilon_o^3}\right]\left[\frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)}\right] \tag{10.7}$$

Si on augmente encore le débit, on va atteindre la vitesse correspondant à celle qu'auraient les grains s'ils tombaient en chute libre dans le fluide immobile. On aura alors entraînement des grains qui seront éliminés dans le sens courant. C'est la vitesse maximale de fluidisation qui correspond à la vitesse de sédimentation des grains :

$$w_{\text{max}f} = d_p^2 \frac{g\Delta\rho}{18\mu} \tag{10.8}$$

On en déduit le rapport :

$$\frac{w_{\text{max}f}}{w_{\text{min}f}} = 10\frac{(1-\varepsilon_o)}{\varepsilon_o^3} \tag{10.9}$$

qui est compris généralement entre 50 et 100.

Le rapport $x = w_f / w_{\max f}$ entre la vitesse effective de fluidisation et la vitesse maximale désigne le *degré de fluidisation*. Ce paramètre est déterminé par les facteurs influençant la vitesse minimale ainsi que par des facteurs tels que : l'humidité du produit, distribution du fluide, structure du lit; sa valeur est déterminée expérimentalement.

Si l'on fait croître la vitesse supérieure du fluide, on aura tendance à entraîner de plus en plus de solide. La phase bulle devient la phase continue et occupe progressivement tout l'espace réactionnel. Il est clair qu'à la limite, la phase dense aura disparu et on aura affaire à un *lit transporté*.

10.2.3 Porosité et expansion du lit

La porosité du lit fluidisé représente le rapport entre le volume de vide et le volume total du lit, V_w, à la vitesse w_f du fluide.

Il est possible d'écrire :

$$\varepsilon_w = \frac{(V_w - V_p)}{V_w} \tag{10.10}$$

où V_p est le volume du produit solide.

En connaissant la masse des particules m_s, on a :

$$V_p = m_p / \rho_p$$

et donc :

$$\varepsilon_w = \frac{1}{V_w}\left(V_w - \frac{m_p}{\rho_p}\right) = 1 - \frac{m_p}{V_w \rho_p} \tag{10.11}$$

On peut aussi utiliser la relation suivante pour déterminer la porosité à la vitesse de fluidisation :

$$\varepsilon_w = \left[\frac{(18Re + 0,36Re^2)}{Ar}\right]^{0.21} \tag{10.12}$$

Dans le cas de la fluidisation bouillonnante, différentes corrélations ont été proposées pour estimer la porosité du lit fluidisé, parmi lesquelles on peut retenir celle de *Thonglimp* :

$$\varepsilon_w = 1{,}57 Re^{0{,}29} Ga^{-0{,}19} \tag{10.13}$$

La hauteur du lit fluidisé est liée à la hauteur du lit fixe, par la relation :

$$Z = Z_o \frac{(1-\varepsilon_o)}{(1-\varepsilon_w)} \tag{10.14}$$

avec ε_o la porosité du lit fixe.

L'expansion du lit fluidisé, c'est-à-dire la différence entre Z et Z_o, permet de dimensionner l'appareil de fluidisation.

10.3 Transfert thermique et de masse

La fluidisation présente l'avantage de favoriser les transferts de matière et de chaleur entre solide et fluide, ou entre solides et parois, grâce à l'agitation des particules au sein du fluide. En effet, cette agitation est intense et assure une bonne homogénéité, sans qu'il soit besoin de faire appel à des dispositifs mécaniques.

Ces transferts sont régis par deux facteurs :

– le coefficient de transfert;

– l'aire interfaciale.

10.3.1 Transfert thermique dans le lit fluidisé

L'estimation quantitative du transfert de chaleur est nécessaire afin de pouvoir effectuer le dimensionnement thermique du dispositif de fluidisation.

Dans un lit fluidisé, la chaleur peut être introduite ou évacuée par :

– le fluide soufflé afin de provoquer la fluidisation;

– les particules à fluidiser;

– la paroi du récipient;

– les surfaces, chaudes ou froides ;
– des processus physiques, par exemple la vaporisation, dans le lit fluidisé.

L'échange de chaleur se fait entre :
– la paroi de l'appareil et les particules en contact avec celle-ci ;
– les particules elles-mêmes entrant en contact ;
– les particules et le fluide de fluidisation ;
– le fluide et la paroi.

■ Transfert de chaleur entre le fluide et les particules solides

En tenant compte de la complexité du phénomène, du grand nombre de facteurs en jeu et de l'agitation intense à l'intérieur du lit fluidisé, très difficile à évaluer, on peut comprendre la difficulté à définir le transfert thermique, c'est-à-dire le coefficient α dans l'équation générale :

$$Q = \alpha_p S_p (T_{fl} - T_p) \qquad (10.15)$$

dans laquelle α_p est le coefficient partiel d'échange de chaleur fluide-particules solides, S_p la surface d'échange thermique (surface des particules) et T_{fl} et T_p les températures du fluide et des particules.
Il existe de nombreuses relations issues de l'expérience, qui restent toutefois valables dans le domaine où elles ont été établies.
Le transfert entre les particules solides et le gaz (et inversement) utilise généralement un coefficient dont la valeur est comprise entre 6 et 20 W/m^{2}K.

■ Transfert de chaleur entre le lit fluidisé et la paroi

Le transfert dépend des caractéristiques géométriques du système, de la vitesse et des propriétés du fluide, ainsi que des dimensions et de la distribution granulométrique des particules solides.
Parmi les nombreuses équations empiriques proposées, les meilleures corrélations sont obtenues par les expressions :
- pour l'échange thermique à travers la paroi extérieur de l'appareil (Ullmann, 1972) :

$$Nu = 0{,}55\left(\frac{D}{Z}\right)^{0,65}\left(\frac{D}{d_p}\right)^{0,17}\left[\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\left(\frac{\rho_p}{\rho_g}\right)\left(\frac{c_p}{c_{pg}}\right)\right]Re^{0,8} \qquad (10.16)$$

• pour l'échange thermique à travers des surfaces intérieures :

$$Nu_p = 0{,}33(1-\varepsilon)CrRe_p^{0,23}\left[\left(\frac{c_{pg}\rho_g}{\lambda_g}\right)^{0,43}\left(\frac{\rho_s}{\rho_g}\right)\left(\frac{c_{ps}}{c_{pg}}\right)^{0,8}\right] \quad (10.17)$$

avec *Cr* un facteur de correction.

Exceptés les très gros rapports *L/D*, la température à l'intérieur du lit fluidisé est assez uniforme, l'écart entre différents points ne dépassant pas les 5 °C.

10.3.2 Transfert de masse dans le lit fluidisé

Parmi les essais de corrélation des résultats expérimentaux concernant le transfert de masse, on cite les travaux de *Chu* et collaborateurs (Chu J. C., Kalil J., Watteroth W. A., 1953) qui ont réussi à fixer dans une seule expres-

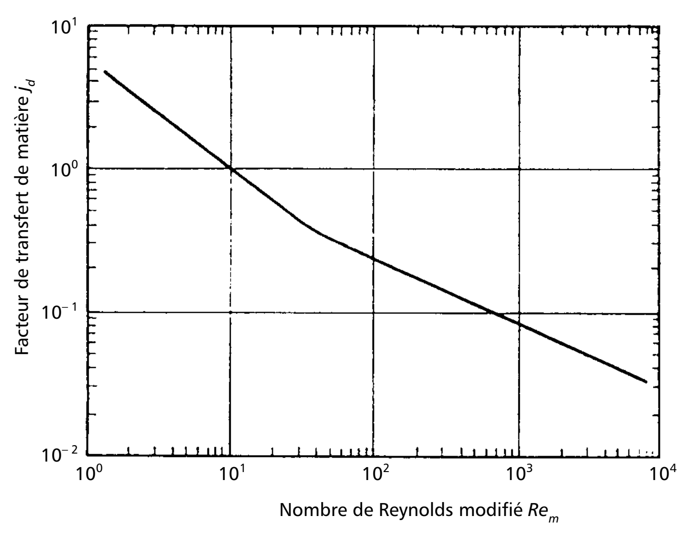


Figure 10.3 – Variation du facteur de transfert de matière avec le nombre de Reynolds modifié, pour l'écoulement à travers un lit poreux.

sion le lit fixe et le lit fluidisé. La corrélation est présentée par un diagramme (figure 10.3) ayant les coordonnées :

$$Re_m = \frac{d_p G}{A\mu(1-\varepsilon)} \quad \text{en abscisse,}$$

et :

$$j_d = k/w_a(Sc)^{2/3} \quad \text{en ordonnée,}$$

où Re_m est le nombre de Reynolds modifié, G le débit masse de fluide, A l'aire de la section transversale du lit, μ la viscosité du fluide, ε la porosité du lit, j_d le facteur de Colburn pour la diffusion (transfert de masse), k le coefficient de transfert de masse, w_a la vitesse du fluide (fictive) dans le fût vide et Sc le nombre de Schmidt.

Le diagramme correspond aux équations :

$$j_d = 5{,}7Re^{-0{,}78} \quad \text{pour } 1 < Re_m < 30 \qquad (10.18)$$

$$j_d = 1{,}77Re^{-0{,}44} \quad \text{pour } 30 < Re_m < 5\,000 \qquad (10.19)$$

La corrélation s'applique tant à la fluidisation par un gaz qu'à la fluidisation par un liquide et couvre des domaines très larges concernant les variables : ε entre 0,25 et 0,97, d_p entre 0,75 et 12,5 mm, Sc entre 0,6 et 1 400.

10.4 Techniques et appareillage de fluidisation

Les réacteurs à lits fluidisés peuvent être de conceptions très variées selon le type de solide, la vitesse opératoire, la nature de la réaction. En pratique, on peut diviser ces réacteurs en trois catégories :

– réacteur à lit bouillonnant (régime de vitesses modérées) et à foyer unique ;
– réacteur à lit bouillonnant (régime de vitesses modérées) multi-étagé ;
– réacteur à lit circulant (vitesses opératoires importantes).

10.4.1 Réacteur à foyer unique

Les réacteurs à lit bouillonnant monoétagé sont couramment utilisés dans les procédés tels que réactions catalytiques, traitement des minerais et régénération des solides. Ces réacteurs ont l'avantage d'être simples et robustes, et nécessitent peu d'entretien, mais ne sont pas les plus performants.

Souvent les appareils sont équipés intérieurement de tubes de transfert, de chicanes ou d'autres éléments fixes qui influencent le comportement hydrodynamique du lit.

C'est la taille des particules qui peut décider de l'emplacement de la tubulure d'alimentation. Ainsi, pour les particules plus grosses que la taille moyenne des particules fluidisées, on doit prévoir l'alimentation dans la partie supérieure du lit afin d'éviter l'effet de ségrégation ; si les particules sont plus fines, il est préférable d'alimenter par la partie inférieure pour diminuer l'entraînement.

10.4.2 Systèmes dérivés des lits fluidisés

Les réacteurs *multiétagés* (figure 10.4) permettent d'obtenir une meilleure distribution des temps de séjour (aussi bien pour le gaz que pour le solide)

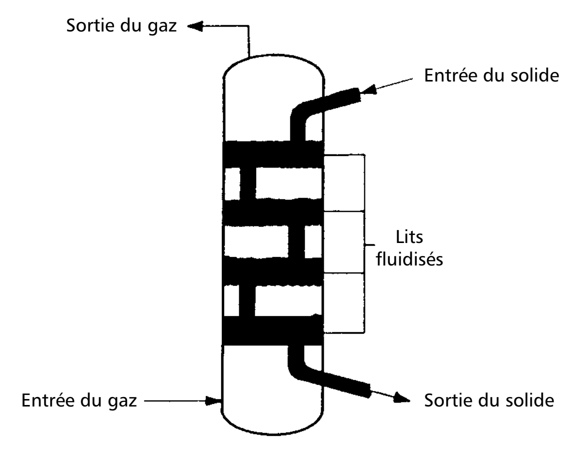


Figure 10.4 – Lits fluidisés multi-étagés.

et offrent une possibilité d'échange de chaleur entre deux étages successifs. Cependant, ces réacteurs sont plus coûteux et leur fonctionnement est plus compliqué que celui des réacteurs à foyer unique. L'une des réalisations est un empilement de lits fluidisés à contre-courant fluide-solide.

Les réacteurs à *lits circulants* offrent l'avantage d'opérer à des vitesses très importantes (jusqu'à quelques mètres par seconde), mais posent souvent des problèmes d'usure des pièces et de contrôles de la température et du débit de circulation des solides. En effet, la jambe de retour (la conduite dans laquelle le solide passe de la sortie basse du cyclone vers le foyer principal) est souvent le siège de problèmes dus à la formation de bouchons. Dans certains procédés utilisant ce type de réacteurs (comme la combustion du charbon), on mélange le solide réactif avec un produit non réactif pour, d'une part, créer une certaine inertie thermique et, d'autre part, répartir plus facilement la chaleur dégagée par la réaction sur toute la hauteur du lit fluidisé.

Le réacteur est constitué d'un ou plusieurs longs tubes dans lesquels les particules sont entraînées par le fluide réactionnel; ce type peut convenir lorsque, pour différentes raisons (limitations diffusionnelles, nécessité d'échange thermique), on a été contraint de choisir des particules de taille très petite (d_p < 0,5 mm) ou des vitesses de circulation très élevées w_f > 5 m/s).

L'appareil de ce type comprend donc trois zones :

– zone d'injection du catalyseur dans le courant du fluide;
– tube dans lequel circule le mélange fluide + solide;
– zone de séparation du catalyseur (généralement recyclé).

L'ensemble ainsi constitué est schématisé sur la figure 10.5.

Bien que tous les réacteurs à lit fluidisé soient équipés de cyclones avec retour de solides vers la zone fluidisée, le terme de lit circulant doit être réservé aux cas suivants :

– le débit massique de solide recyclé est largement supérieur au débit d'alimentation du solide frais;
– la répartition granulométrique de la partie entraînée est peu différente de celle de la couche fluidisée (ce qui n'est pas le cas pour les lits fluidisés classiques).

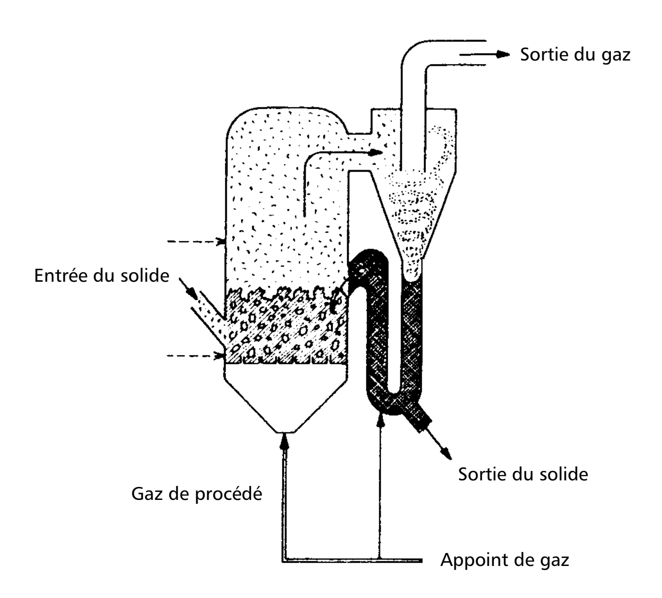


Figure 10.5 – Lit circulant.

Les *lits à jet* permettent la mise en contact d'un fluide avec de gros grains de solide dont le diamètre dépasse les 2 à 3 mm et par conséquent difficilement fluidisables à des conditions optimales.

Un lit à jet (figure 10.6) se compose principalement de trois zones :

– le jet gazeux, dans l'axe du lit, qui entraîne les particules se trouvant à la frontière solide – jet;
– la zone annulaire qui entoure le jet et qui englobe le solide non fluidisé;
– la fontaine où les particules sont entraînées par le jet, donc fluidisées.

Les paramètres hydrodynamiques définissant le lit à jet sont :

– la chute de pression dans le lit à la vitesse maximale du jet;
– la vitesse minimale pour un lit à jet;
– la hauteur maximale de la couche à jet;
– le domaine de stabilité de la couche à jet.

Parmi les nombreuses corrélation donnant la vitesse minimale du gaz. on cite, pour un appareil cylindro-conique, celle de *Mathur* et *Gishler* :

$$w_{g\min} = \left(\frac{d_p}{D}\right)\left(\frac{d_o}{D}\right)^{\frac{1}{3}}\left[2gZ_o\frac{(\rho_p - \rho_g)}{\rho_g}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (10.20)$$

avec d_o le diamètre de l'orifice du souffleur de gaz, D le diamètre de l'appareil et Z_o la hauteur de la couche fixe.

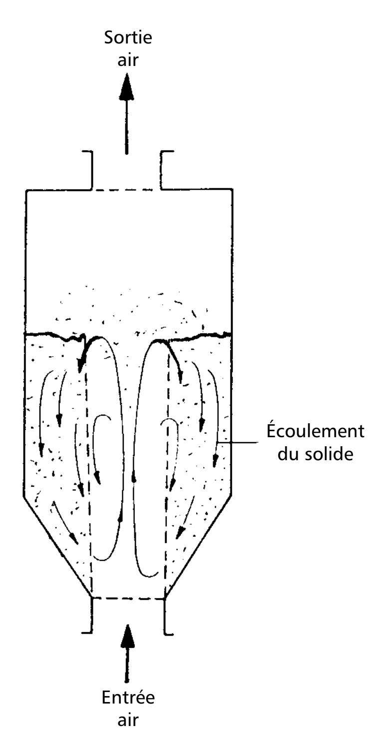


Figure 10.6 – Lit à jet.

10.4.3 Appareillage

Dans la plupart des cas, une installation industrielle de fluidisation comporte :
– une enveloppe de fluidisation ;
– l'alimentation en solide ;
– le séparateur de particules (cyclone) à la sortie des gaz ;
– le souffleur de gaz (distributeur).

L'enveloppe, habituellement un cylindre vertical, est remplie de produit qui constitue le lit fluidisé. La hauteur du lit est fonction du temps de contact avec le gaz, du rapport Z_o/D, de l'espace exigé par les tubes internes de transfert thermique, du temps de séjour du solide. En règle générale, la hauteur du lit ne descend pas sous 0,3 m et ne dépasse pas les 15 m.

Lors du fonctionnement normal d'un lit fluidisé, une partie du solide, qu'il s'agisse de la fraction de plus faible granulométrie du lit originel ou des fines résultant de l'attrition des particules plus grosses, est entraînée par le gaz.

L'espace libre au-dessus de la surface du lit représente la *hauteur de désengagement* (*TDH*) ; son existence est nécessaire afin de limiter l'entraînement des particules solides et de permettre aux particules les plus grosses de retomber par gravité dans le lit. Parmi les facteurs influençant cette hauteur, on cite la vitesse du gaz et le diamètre de la colonne.

L'entraînement des fines particules au-dessus de la hauteur de désengagement porte le nom d'*élutriation* ; il est évident que seules les particules dont la vitesse limite de chute est inférieure à la vitesse superficielle du gaz peuvent être entraînées au-dessus de *TDH*.

La *grille de fluidisation* (distributeur) constitue un élément sensible ; elle assure la séparation du gaz, évite le *pleurage* du solide mais peut être source d'encrassements. Plusieurs modèles de distributeur sont présentés par la figure 10.7.

La distribution du fluide dans la partie inférieure du lit fluidisé requiert un soin particulier : une bonne distribution initiale conditionne les performances du lit fluidisé. Il convient d'éviter en particulier le renardage, cause de graves hétérogénéités.

Un distributeur bien dimensionné doit assurer :
– une bonne répartition du débit de fluide sur l'ensemble du lit fluidisé;
– l'absence de perte de solide;
– une recirculation de gaz chargé en poussières;
– un arrêt et un démarrage rapide.

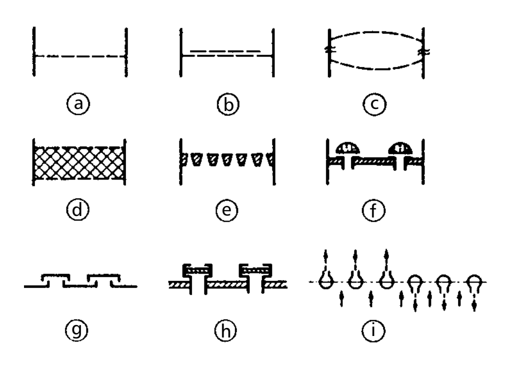


Figure 10.7 – Types de distributeurs : a) plaque perforée horizontale; b) plaque perforée étagée; c) plaque perforée convexe; d) distributeur sandwich; e) fentes continues (barres); f) à tuyères; g) à calottes; h) éléments de plaque à ajutage; i) tubes perforés.

Le critère de dimensionnement le plus généralement admis pour la conception du distributeur impose une valeur de la perte de charge occasionnée par le passage du fluide à travers le distributeur issue de la relation :

$$\Delta p_d \in [0{,}1\Delta p_m ; 0{,}5\Delta p_m] \tag{10.21}$$

mais à la condition que Δp_d soit tel que (Geldart D., 1982) :

$$\Delta p_d \geq 3\,500 \text{ N/m}^2$$

avec Δp_m la chute de pression dans le lit fluidisé, essentiellement due au frottement du gaz avec les particules du lit.

Le rapport :

$$c = \frac{\Delta p_d}{\Delta p_m} \tag{10.22}$$

est fonction du rapport H/D; plusieurs relations sont proposées, selon que H/D soit supérieur ou inférieur à 0,5.

10.5 Techniques de fluidisation et applications

■ Principaux avantages

– fonctionnement en continu ou en discontinu;
– large gamme de tailles d'appareils;
– bonne productivité par rapport à l'encombrement;
– faible attrition du solide;
– nettoyage de l'appareil relativement aisé.

■ Principaux inconvénients

– le produit doit être fluidisable, c'est-à-dire pulvérulent et peu humide;
– l'envolement des fines nécessite un dispositif efficace de séparation gaz-solide (cyclone);
– la drille de fluidisation peut être source d'encrassement.

■ Facteurs influençant la structure du lit fluidisé

□ Facteurs relatifs aux particules solides

– dimensions,
– distribution granulométrique,
– facteur de forme,
– densité des particules,
– effet électrostatique,
– humidité.

☐ **Facteurs relatifs à l'agent de fluidisation**

– vitesse,
– viscosité.

☐ **Facteurs relatifs à l'appareil de fluidisation**

– forme (cylindrique, conique, etc.),
– hauteur du lit fixe,
– rapport Z_o/D de l'appareil,
– type de distributeur.

La fluidisation présente certains avantages tels que : grande surface de contact gaz-particule, agitation intense des phases en présence, conditions hydrodynamiques favorables pour le transfert thermique et de matière. Cette technique a beaucoup d'applications dans :

– les opérations de transfert de matière et/ou thermique;
– les opérations hydromécaniques : le mélange des solides;
– les processus chimiques.

La fluidisation peut, en principe, être utilisée toutes les fois qu'un fluide doit être mis en contact avec un solide (réactions entre fluide et solide, ou encore réactions entre fluides en présence d'un catalyseur solide). En pratique, ce sont les mélanges gazeux qui sont les plus utilisés.

– Craquage catalytique ou thermique des hydrocarbures (figure 10.8).
– Reformage catalytique.
– Combustion et gazéification du charbon.
– Incinération de résidus liquides et de déchets solides (figure 10.9).
– Calcination des carbonates et des phosphates.
– Production de clinker.
– Grillage de minerais sulfurés.
– Réduction directe du minerai de fer.
– Production d'alumine à partir de l'hydroxyde d'alumine.
– Synthèses catalytiques : anhydride maléique, aniline, acrylonitrile.
– Oxychloration de l'éthylène.
– Opérations de type physique : mélange ou séparation de solides, séchage, transfert de chaleur.

Dans le craquage sur lit fluidisé (figure 10.8), désigné sous le nom de FCC (Fluide Catalytic Cracking), le catalyseur fluidifié en fines particules facilite la réaction qui s'effectue à une pression voisine de celle de l'atmosphère. Les hydrocarbures sont introduits au pied du riser (c) et se vaporisent en contact avec le catalyseur. La circulation du catalyseur pulvérulent est assuré à la fois par les vapeurs d'hydrocarbures et par l'air de régénération; les dispositions respectives du réacteur et du régénérateur ne sont ainsi plus fonction d'un simple déplacement par gravité. Les particules solides sont collectées dans le réacteur (a) avant de traverser le stripper (b) vers le régénérateur (f).

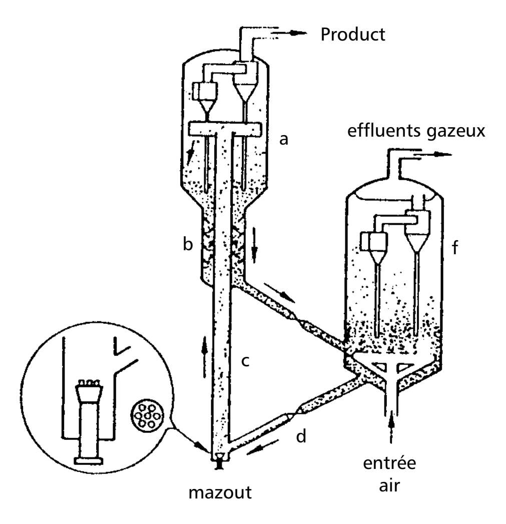


Figure 10.8 – Craquage catalytique des hydrocarbures : a) réacteur; b) stripper; c) riser de circulation; d) distributeur d'air; e) distributeur d'air; f) régénérateur.

L'intérêt principal du transport de catalyseur par l'intermédiaire d'un courant de gaz (w_g = 0,3 à 0,75 m/s) est l'accroissement du débit instantané de solide et du temps de contact, d'où un rendement de l'opération très élevé.

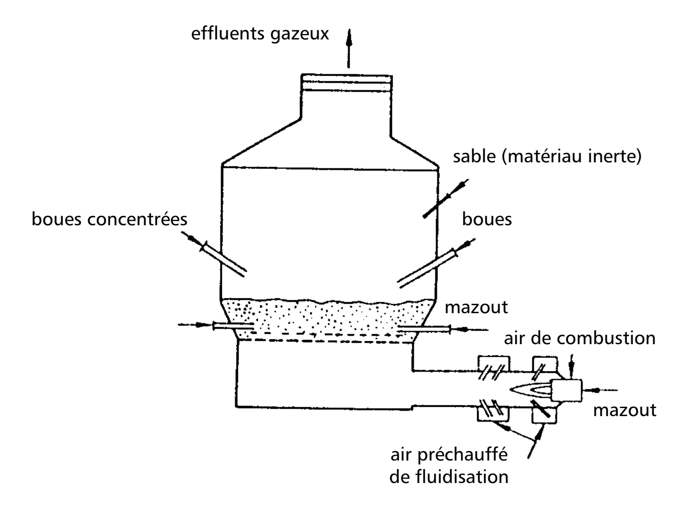


Figure 10.9 – Incinérateur de boues résiduaires en lit fluidisé.

Dans l'incinérateur de déchets (boues par exemple) à lit fluidisé (figure 10.9), les résidus préconditionnés, c'est-à-dire amenés à une taille convenable et traités afin d'éliminer les matières non combustibles, sont introduits au-dessus du lit, tandis que le combustible supplémentaire (fuel) est injecté directement dans le lit. L'air de fluidisation, préchauffé avant d'arriver au foyer, est soufflé à travers un matériau inerte constitué de sable, d'alumine ou magnésie.

11 • LAVAGE ET DÉPOUSSIÉRAGE DES GAZ

11.1 Généralités

L'air et les gaz véhiculés dans les installations industrielles sont rarement purs. Les gaz contiennent très généralement des particules solides ou liquides, ou même certains autres gaz considérés comme indésirables.

La séparation mécanique entre une phase continue gazeuse (le gaz porteur) d'une part, un solide ou un liquide dispersés (poussières et brouillards liquides) d'autre part, définit l'opération de *dépoussiérage*.

Le dépoussiérage industriel comprend deux phases : le captage du flux poussiéreux, et la rétention des poussières.

Le *captage* peut être défini comme l'action de recueillir les poussières à proximité de leur zone d'émission. Dans le cas de fumées provenant de foyers ou de fours, le captage est souvent directement assuré si les poussières en suspension dans les gaz sont produites dans une enceinte fermée et canalisées avec les gaz jusqu'à une cheminée qui permet leur évacuation dans l'atmosphère. Pour dépoussiérer, il suffira d'interposer un appareil de rétention en un point judicieux du circuit. Le degré de captage réalisé à la source est alors aussi important pour l'efficacité finale du dépoussiérage que le degré de rendement de l'appareil dépoussiéreur.

La *rétention* est un terme qui, suivant la force mise en jeu pour agir sur les poussières, s'applique à la séparation du courant gazeux (fluide porteur) des particules solides ou liquides.

Le problème de la séparation de ces éléments se pose chaque fois qu'il s'agit de protéger une machine contre leurs effets nocifs ou plus généralement lorsqu'il faut rejeter des effluents dans l'atmosphère.

11.1.1 Éléments polluants

Pour mieux comprendre, nous allons examiner les différentes formes sous lesquelles se présentent habituellement les éléments polluants.

■ Poussières

Les *poussières* sont des petits corps solides transportés par les gaz. Elles ont une masse volumique, une forme, des propriétés électriques et surtout des dimensions très variables selon les cas ; leurs propriétés sont souvent liées à leur mode de formation et vont conditionner leur mode de séparation.

On distingue essentiellement :

– les poussières d'origine mécanique dont les dimensions sont généralement comprises entre quelques microns et le millimètre ; comme leur nom l'indique, ces particules sont produites par effritement mécanique d'une quelconque matière préexistante déjà à l'état solide ;
– les poussières d'origine chimique ou thermique qui, sous leur forme élémentaire, sont constituées de particules plus petites que le micron. Ces particules proviennent de noyaux de condensation extrêmement petits qui grossissent plus ou moins selon les conditions de temps et de température dans lesquelles ils évoluent au cours de leur formation.

■ Brouillards liquides

Les vésicules liquides peuvent être d'origine mécanique et leurs dimensions sont comprises entre quelques microns et quelques millimètres (ce sont celles obtenues par pulvérisation ou éclatement mécanique de liquide). Elles peuvent être également d'origine chimique, provenir d'une condensation, et être alors de dimensions submicronique.

Les brouillards submicroniques et notamment les brouillards acides (sulfurique, chlorhydrique, phosphorique) sont souvent électrisés et inaptes à l'agglomération ; la plupart d'entre eux ont également la propriété

d'absorber l'humidité de l'air et donc de pouvoir grossir et de se rabattre sur le sol, d'où la nécessité, malgré les difficultés que cela représente, de les capter avec un rendement élevé avant le rejet dans l'atmosphère.

■ Gaz nocifs

De par leur toxicité ou leur effet corrosif, ces gaz doivent être retenus par adsorption ou par réaction chimique, avant le rejet dans l'atmosphère. Dans le cas le plus général, ces gaz sont accompagnés de poussières et l'appareil de captation doit être prévu en conséquence.

Industriellement, les gaz qu'il est le plus habituel de devoir capter, sont les suivants :

– SO_2 et SO_3, provenant le plus souvent de la combustion de produits sulfurés ;
– le fluor et ses dérivés FH et SiF_6H_2, provenant essentiellement des industries de l'engrais ;
– H_2S ;
– HCl et Cl_2 ;
– les vapeurs nitreuses NO et NO_2 ;
– l'ammoniac ;
– les vapeurs phosphoriques.

L'une des différences importantes entre les systèmes hétérogènes à phase dispersée solide est que les gouttelettes de liquide possèdent une tendance naturelle à coalescer, tandis que l'agglomération des solides est plus difficile.

11.1.2 Dépoussiérage

Le but de l'opération de dépoussiérage est, soit la récupération des particules de solide entraînées par le courant de gaz, soit la purification de la phase gazeuse.

Le dépoussiérage industriel est essentiel dans plusieurs branches : centrales thermiques, métallurgie, transformation des métaux, matériaux de construction (ciment, verre, chaux), chimie minérale (engrais, acide sulfurique), raffinage du pétrole, agroalimentaire, papeterie, industrie du bois, incinérateurs des déchets, etc.

Le choix du procédé et du dispositif de séparation des poussières est fonction de nombreux facteurs se rapportant :

- aux caractéristiques des poussières :
  – propriétés physico-chimiques et structure ;
  – dimensions et spectre de distribution granulométrique ;
  – concentration dans le gaz et humidité ;
- aux caractéristiques des gaz porteurs :
  – nature, température, humidité ;
- au système hétérogène gaz-solide :
  – degré de toxicité ;
  – inflammabilité, débit ;
- aux critères économiques :
  – chute de pression au passage du gaz dans le séparateur ;
- à d'autres critères :
  – encombrement disponible ;
  – méthode d'évacuation de la poussière.

L'efficacité E de l'opération de séparation se définit en fonction de la quantité de particules retenues au passage du gaz chargé à travers le séparateur de poussières :

$$E = 100\frac{(C_i - C_f)}{C_i} \tag{11.1}$$

Une autre modalité pour exprimer l'efficacité est le *facteur de performance* (FP), qui représente le rapport entre le *nombre d'unités de transfert* (NUT) et la chute de pression dans le séparateur :

$$FP = \frac{NUT}{\Delta p} = \frac{\ln(C_f / C_i)}{\Delta p} \tag{11.2}$$

avec :

$$NUT = \ln\left(\frac{C_f}{C_i}\right) \tag{11.3}$$

Dans ces relations, C_i et C_f représentent la quantité (masse, fraction massique) de particules contenues en phase gazeuse à l'entrée, respectivement à la sortie du séparateur.

Le dépoussiérage des gaz peut se réaliser selon quatre procédés de séparation :

– séparation mécanique ;
– séparation à milieu filtrant ;
– séparation humide ou lavage des gaz ;
– séparation électrostatique.

11.2 Procédés mécaniques de séparation

Sont considérés comme séparateurs mécaniques tous les dispositifs d'épuration de gaz faisant appel, pour séparer les poussières des gaz porteurs, à des forces mécaniques (la pesanteur, l'inertie, la force centrifuge).

11.2.1 Considérations théoriques

La théorie de la sédimentation en champ gravitationnel et centrifuge s'applique également aux systèmes hétérogènes gazeux. Étant donné la grande différence de densité entre les particules (ρ_p) et le gaz (ρ), les relations établies pour la vitesse de sédimentation (w_o) et le diamètre critique (d_{cr}) se simplifient, car on néglige la densité du gaz par rapport à celle des particules.

$$w_o = \frac{d^2 \rho_p g}{18\mu}, \text{ pour } Re < 1 \tag{11.4}$$

$$w_o = 0{,}1528 \frac{d^{1,14}(\rho_p g)^{0,72}}{\rho^{0,29}\mu^{0,43}}, \text{ pour } 1 < Re < 103 \tag{11.5}$$

$$w_o = 1{,}74 \frac{(d\rho_p g)^{1/2}}{\rho}, \text{ pour } Re > 103 \tag{11.6}$$

La relation générale donnant le diamètre critique est :

$$d_{cr} = C\left[\frac{\mu^2}{\rho_p \rho g}\right]^{1/3} \tag{11.7}$$

dans laquelle : $C = 2{,}62$ pour $Re < 1$; $C = 69{,}1$ pour $Re > 1\,000$ et où d est le diamètre des particules, μ la viscosité du gaz et g l'accélération de la pesanteur.

Le régime hydrodynamique du mouvement des particules s'exprime par le critère de Reynolds calculé avec d, le diamètre moyen des particules.

11.2.2 Dispositifs de séparation utilisant la force gravitationnelle

Chambres de décantation. La loi de Stokes montre que si l'on veut séparer de grosses particules, supérieures à 50 µm par exemple, on peut, en disposant d'une chambre assez vaste, les déposer en utilisant leur vitesse de chute libre, transversalement à l'écoulement des gaz.

Les chambres de décantation sont constituées de grandes chambres munies de nombreux panneaux verticaux qui obligent le courant gazeux à parcourir un trajet très tortueux. Les particules solides soumises à une force centrifuge importante se heurtent au fond ou aux parois de l'appareil et se séparent du courant gazeux. Actuellement, ces installations sont tombées en désuétude, car leurs dimensions sont trop élevées.

11.2.3 Dispositifs à inertie : dépoussiéreurs à chicanes

Lorsqu'un mélange gazeux hétérogène rencontre un obstacle, les particules entraînées ont tendance à s'y plaquer sous l'effet de leur vitesse, tandis que le gaz dont l'inertie est moindre, cherche à le contourner en formant une couche laminaire à son niveau.

C'est le principe des chambres à chicanes, dans lesquelles le gaz parcourt un trajet en zigzag. Ces chambres peuvent être horizontales (les chicanes étant verticales), ce qui permet au solide d'être collecté dans le bas, où il se rassemble sous l'effet de la gravité. Elles peuvent être verticales (les chicanes étant alors horizontales), ce qui diminue l'encombrement, mais

complique la collecte du solide qui doit se faire par raclette au niveau de chaque chicane. Parfois ce peut être un simple déflecteur ou *plaque de chocs* (dans les évaporateurs par exemple).

Les dépoussiéreurs à chicanes sont d'un emploi de plus en plus rare à cause de leur efficacité limitée pour le captage des particules de diamètre supérieur à 50 µm, et de leur encombrement excessif.

11.2.4 Dispositifs de séparation utilisant la force centrifuge

Le principe de fonctionnement de ces appareils est d'accroître la vitesse de sédimentation sous l'effet d'un champ de forces centrifuges, crée non pas par une force mécanique, mais par l'énergie cinétique du gaz.

La vitesse de sédimentation en champ centrifuge, en négligeant la densité du gaz, s'écrit (pour le régime de Stokes) :

$$w_{oc} = \frac{d^2 \rho_p \omega^2 R}{18\mu} \tag{11.8}$$

ou, en exprimant la vitesse angulaire ω en fonction de la vitesse périphérique w_g, et le rayon R de rotation du gaz ($\omega = w_g/R$) :

$$w_{oc} = \frac{d^2 \rho_p w_g^2}{18\mu R} \tag{11.9}$$

En règle générale, la vitesse en champ centrifuge est 5 000 à 2 000 fois plus grande que w_o en champ gravitationnel. La relation (11.9) indique que l'accroissement de w_{oc} peut se réaliser par l'augmentation de la vitesse w_g du gaz et par la diminution du rayon R de rotation.

■ Séparateurs cyclonaires

Les appareils spécifiques à la séparation en champ de forces centrifuges, pour les systèmes hétérogènes gazeux, sont les cyclones. Ils sont constitués par un corps cylindrique prolongé dans sa partie inférieure par un tronçon conique raccordé à la trémie de réception des poussières. Le gaz à traiter est généralement admis tangentiellement à la partie supérieure du corps cylindrique à une vitesse de 10 à 70 m/s. Le raccord d'entrée

hélicoïdal doit imprimer au courant gazeux un mouvement de rotation descendant vers la partie conique, d'où le gaz purifié est dirigé vers la tubulure de sortie, toujours par un mouvement hélicoïdal, cette fois ascendant. Le mouvement hélicoïdal du gaz entraîne les particules, solides ou liquides, dans un mouvement de rotation vers le dispositif d'évacuation, après impact sur la paroi et sous l'effet de la pesanteur.

La vitesse et le mode d'admission du gaz dans le cyclone, ainsi que les dimensions de l'appareil, déterminent les performances de celui-ci. Pour le même cyclone, l'augmentation de la vitesse d'entrée du gaz a pour effet une efficacité de captage supérieure, tout comme une croissance de la capacité de traitement. Il est évident que la perte de charge (Δp) sur le circuit d'écoulement de gaz, sera plus importante. Si l'on augmente la hauteur de l'appareil, on constate une meilleure efficacité sans une modification sensible de la perte de charge. Par ailleurs, un diamètre du corps cylindrique plus grand conduit à une amélioration de la capacité de traitement, avec une baisse de l'efficacité.

D'après le mode d'admission du gaz à dépoussiérer, les cyclones se classifient en :

– dispositifs avec admission tangentielle (figure 11.1 (A)) ;
– dispositifs avec admission axiale (figure 11.1 (B)) ; le courant gazeux s'écoule avec un mouvement hélicoïdal par un raccord placé dans l'espace annulaire entre le corps cylindrique et la tubulure de sortie.

La vitesse d'entrée du gaz dans les cyclones axiaux est de l'ordre de 25 à 70 m/s, tandis que dans les appareils à admission tangentielle elle est comprise entre 10 et 25 m/s.

Au point de vue technique, on distingue :

– les cyclones à haute efficacité ;
– les cyclones de type économique.

L'ensemble formé par plusieurs cyclones de faible diamètre (80 à 250 mm) constitue une batterie dite *multicycloniques* ou *multicellulaires*.

Le rendement de captation (ou efficacité) d'un cyclone dépend :

– des caractéristiques du solide (masse volumique, teneur dans le gaz et dimensions des poussières) ;
– de la géométrie de l'appareil (diamètres jusqu'à 5 m) ;

– de la vitesse d'entrée du gaz, comprise en général entre 10 et 25 m/s, donc de la perte de charge admissible au travers du cyclone (de l'ordre de 0,5 à 2,0 kPa) qui diminue lorsque la charge en poussières augmente.

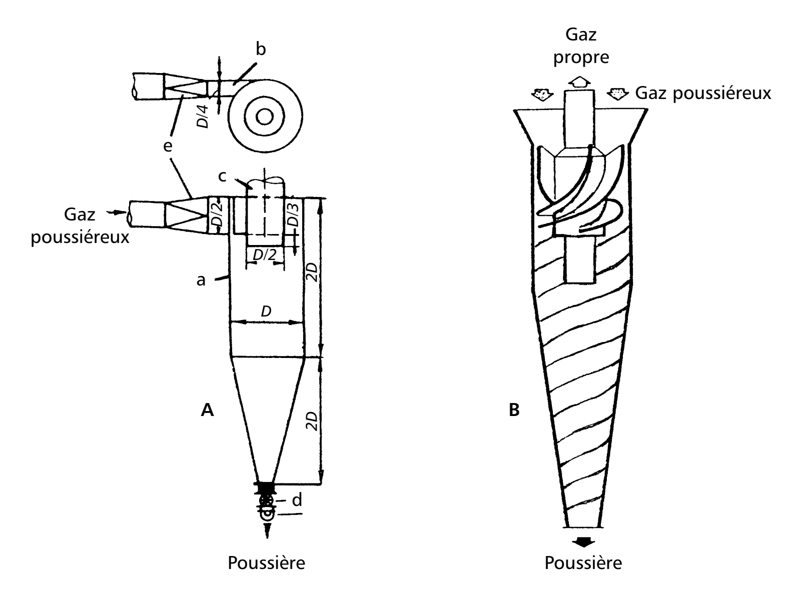


Figure 11.1 – Cyclone à entrée tangentielle (A) et à passage axial (B) : a) caisson cylindro-conique; b) gaz poussiéreux; c) gaz propre; d) collecteur poussières; e) ajutage d'admission.

L'efficacité du cyclone chutant rapidement pour les particules microniques, il est parfois nécessaire de lui adjoindre un dispositif complémentaire : filtre, électrofiltre…

Le cyclone est bien adapté aux gaz chauds, voire très chauds (températures voisines de 1 000 °C), et très chargés en poussières : sa géométrie simple et l'absence de pièces mobiles en font un appareil économique, pouvant être réalisé en matériaux divers. Il présente une bonne souplesse de fonctionnement.

Les difficultés peuvent provenir, d'une part, de phénomènes de condensation conduisant à des encrassements si la température de sortie du gaz est élevée (une isolation thermique est alors nécessaire), d'autre part d'une insuffisance d'étanchéité du dispositif de déchargement du solide conduisant, suivant la répartition des pressions, à une entrée d'air à la base du cyclone pouvant perturber fortement l'évacuation de la poudre.

■ Calcul des cyclones

Le diamètre minimal des particules qui décantent dans un cyclone peut se calculer avec une relation du type :

$$d_{\min} = 3\left(\frac{\mu R}{2\pi n w_g \rho_p}\right)^{1/2} \qquad (11.10)$$

où n est le nombre de rotations jusqu'à la sédimentation des particules (habituellement $n > 1{,}5$), w_g la vitesse tangentielle du gaz, égale à la vitesse du gaz à l'entrée dans le cyclone.

L'efficacité de séparation (d_{min} très petit) est d'autant plus grande que le rayon R du cyclone est plus petit et que la vitesse du gaz est plus grande.

La procédure de calcul du cyclone avec entrée tangentielle du gaz se fait de la manière suivante :

– choix de la vitesse d'entrée du gaz w_g dans le cyclone dans une plage comprise entre 10 et 25 m/s;
– calcul de la surface de la section d'entrée : $A = Gv/w_g$ en fonction du débit volume de gaz à traiter aux conditions de travail (pression, température);
– calcul des dimensions des différentes parties du cyclone pour le type de cyclone choisi, en fonction des rapports de similitude;
– calcul de d_{min} avec la relation (11.10).

Si la condition $d_{min} \leq d_p$ est réalisée, l'appareil peut effectuer la séparation souhaitée; dans le cas contraire on doit refaire le calcul avec une vitesse supérieure. Il ne faut toutefois pas dépasser $w_g = 30$ m/s, afin de limiter l'usure par abrasion de l'appareil, ainsi qu'une chute de pression excessive.

Pour une particule de diamètre d_{min} se trouvant à l'entrée du cyclone dans la position la plus défavorable à la sédimentation, la durée de décantation est :

$$t_s = \frac{R/2}{w_s} \quad (11.11)$$

11.3 Procédés de séparation à tissus filtrants

11.3.1 Généralités et principe de fonctionnement

Dans ce procédé, les gaz chargés de poussières traversent une surface filtrante qui retient les particules solides. Le gâteau de poussières déposées conduit à une augmentation de la différence de pression, ce qui nécessite la régénération de la surface filtrante à une fréquence fonction de la concentration de la phase solide dans le gaz, de la nature du tissu filtrant et de la charge spécifique (m^3 de gaz/$m^2 \cdot s$) du filtre.

Les couches ou media-filtrants utilisés dans ce type de séparation sont :

– corps en vrac (copeaux en bois ou métal, coke, anneaux de Rashig);
– fibres en vrac (fibres synthétiques ou fibres de verre);
– papiers filtrants;
– fibres traitées ayant la structure d'un feutre.

Les tissus filtrants sont d'un usage courant lorsqu'il faut traiter un gaz dont 20 à 25 % des particules ont un diamètre inférieur à 10 µm. Les résidus à l'échappement sont généralement de 15 à 30 mg/m^3 de gaz.

■ Efficacité de la captation des poussières

Classées par ordre d'importance, les caractéristiques qui déterminent l'efficacité de la captation des poussières sont :

– le tamisage, qui intervient seulement au démarrage sur les poussières de diamètre supérieur à 200 µm (tissu) ou 20 µm (feutres), puis sur des poussières plus fines quand la filtration se déroule au travers du gâteau de poussières formé à la surface du filtre;

– les effets électrostatiques dus au champ électrique développé au voisinage du tissu (difficilement contrôlables) ;
– la diffusion due au mouvement brownien des particules, et qui n'intervient que sur des particules de diamètre inférieur à 1 ou 3 μm. Elle agit uniquement dans la masse filtrante, une fois que le gâteau joue son rôle de couche filtrante ;
– l'impact, négligeables dans le cas de filtres industriels, car on travaille généralement à des vitesses d'approches de l'ordre de 1 à 2 cm/s.

Nettoyage des éléments filtrants

Afin de pouvoir décolmater le plus souvent et ainsi disposer d'un fonctionnement en continu, on doit utiliser plusieurs cellules qui, dès que la

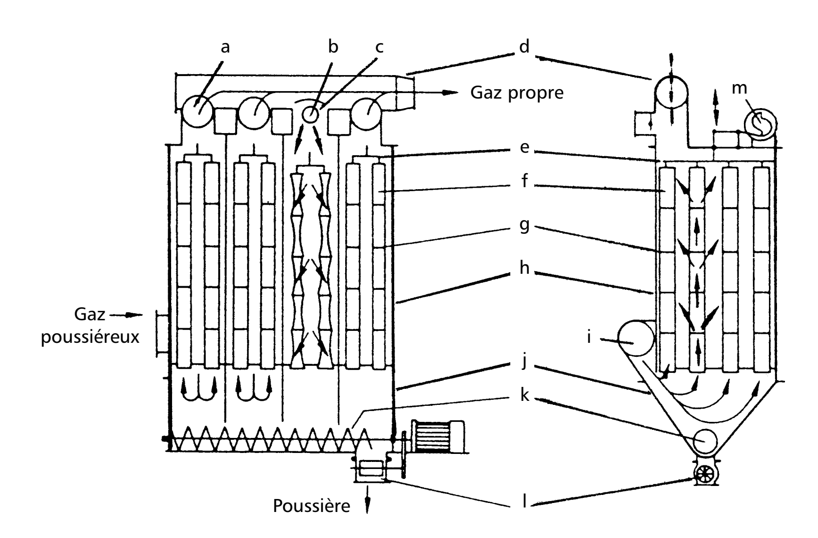


Figure 11.2 – Installation de séparation multicellulaire à nettoyage par vibration mécanique : a) robinet ouvert pour filtration; b) robinet fermé pour nettoyage; c) buse d'air; collecteur de gaz propre; e) support manche; f) manche; g) anneau de serrage; h) caisson; i) gaz poussiéreux; j) dispositif collecteur de poussières; k) vis sans fin; l) verrouillage air; m) dispositif de vibration.

perte de charge devient excessive, sont successivement en service ou en nettoyage (figure 11.2).

Les techniques employées pour le nettoyage des éléments filtrants sont :

– vibration mécanique; en voie d'être abandonnée pour cause d'entretien très coûteux;
– air pulsé (vibrations pulsatoires) à contre-courant (dans le cas des filtres poches);
– air sous faible pression à contre-courant;
– jet axial d'air comprimé (2 à 4 bars).

Les trois premières techniques concernent les éléments filtrants constituant une cellule, tandis que la dernière s'applique aux filtres individuels. La fréquence de l'intervention et d'environ une toutes les 5 à 10 minutes, pour une durée d'injection d'air de 0,3 à 0,4 seconde.

Les dépoussiéreuses à couches filtrantes se présentent sous deux formes :

– à éléments filtrants cylindriques appelés *manches*;
– à éléments à panneaux appelés également *poches*.

Pour la même surface filtrante, les éléments à panneaux occupent un volume deux fois plus petit, donc un encombrement plus faible.

11.3.2 Filtres à manches

Beaucoup plus utilisés que les filtres à poches, les filtres à manches (figure 11.3) permettent aux gaz chargés de poussières de traverser, à faible vitesse (quelques centimètres par seconde), un *média filtrant* constitué par des manches cylindriques fermées à une extrémité et sur lesquelles se déposent les particules solides.

Au fur et à mesure de l'augmentation d'épaisseur du dépôt de solide, la perte de charge augmente et l'efficacité du filtre baisse. Il est donc nécessaire de décolmater périodiquement le média filtrant.

Ce décolmatage peut être mécanique, assisté éventuellement d'un faible contre-courant gazeux à l'intérieur de la manche, ou bien pneumatique, la manche étant alors traversée pendant quelques dixièmes de seconde par un jet de gaz comprimé créant une onde de pression qui la déforme et détache ainsi le dépôt pulvérulent déposé à l'extérieur.

Les manches sont réalisées en divers matériaux, tissés ou bien feutrés. Ce média sert essentiellement de support aux fines particules solides qui s'y incrustent et qui forment, en fait, le véritable milieu filtrant. Ces matériaux vont du coton aux fibres synthétiques : polypropylène, polyester, polyamide, voire polymères fluorés, et fibres de verre pour des usages à températures élevées jusqu'à 250 ou 300 °C.

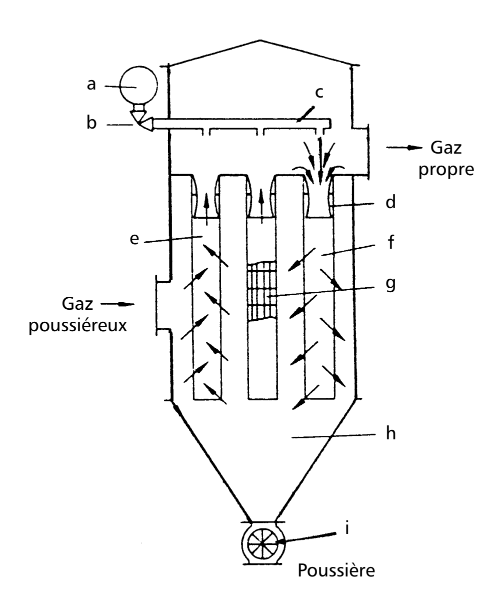


Figure 11.3 – Filtres à manches à nettoyage par air pulsé : a) réservoir à air comprimé; b) robinet; c) distributeur d'air; d) tube Venturi; e) manche en opération; f) nettoyage du filtre; g) treillis métalliques; h) verrouillage air; i) dispositif de vibration.

Les manches (sacs parallélépipédiques très allongés) ont un diamètre de 200 à 300 mm et jusqu'à 10 m de hauteur, leur assemblage formant une cellule dont la surface filtrante atteint jusqu'à 1 200 m^2.

Le débit de gaz à traiter et sa charge en solide peuvent être très importants : plusieurs dizaines de milliers de m^3/h contenant jusqu'à 1 kg de solide par mètre cube. L'efficacité (ou le rendement de captage) est voisine de 100 %; seules les « ultrafines » de moins de quelques dixièmes de micron de diamètre se retrouvent dans le gaz épuré dont la teneur en solide varie de quelques mg/m^3 à quelques dizaines de mg/m^3.

La perte de charge varie de 0,5 à 1,5 kPa. Le filtre à manches est un appareil bien adapté à la protection de l'environnement; il est peu sensible aux fluctuations de débit et de concentration en poussières. Il est par contre encombrant et peut être siège d'explosions, surtout lors de la phase de décolmatage qui libère brusquement un nuage de poussières riche en « fines » : dans le cas où ce milieu s'avérerait explosif, l'appareil doit être protégé. La source d'ignition peut provenir de l'électricité statique due aux fines particules chargées, accumulées sur les manches et constituées de matériaux non conducteurs; le rôle de la vapeur d'eau présente dans le gaz devient alors ambigu. D'une part elle favorise l'élimination de l'électricité statique, concourant ainsi à la sécurité de l'appareil; d'autre part elle risque, en se condensant, sur les manches en particulier, de perturber fortement la capacité d'épuration du filtre.

11.4 Procédés de séparation par lavage des gaz

11.4.1 Généralités et principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement des laveurs ou *scrubbers* consiste à mettre en contact, d'une façon suffisamment énergique, le gaz contenant les particules solides (ou liquides) avec un liquide de lavage, le plus souvent de l'eau. Les poussières captées sont entraînées par le liquide de lavage. Outre la séparation des particules solides, les laveurs permettent simultanément le refroidissement des gaz et la neutralisation de certains constituants corrosifs.

Les laveurs de gaz sont conçus pour traiter de très forts débits de gaz et généralement peu chargés; les particules limites retenues (à 100 %) pouvant aller de 0,2 à 20 µm. Parfois, une réaction de neutralisation chimique

de l'eau de lavage par une base est nécessaire. Pour l'opération consistant à laver un mélange gazeux par un liquide, afin de dissoudre et éliminer l'un des constituants gazeux dans le liquide, voir le chapitre consacré à *l'absorption* (chapitre 16).

Le transfert des particules solides vers la phase liquide (se présentant sous forme de gouttes, film ou masse liquide), se réalise sous l'action de différentes forces, telles que : force d'impact, forces centrifuges, condensation des vapeurs, force électrostatique, diffusion.

Le principe de fonctionnement diffère essentiellement selon la méthode utilisée pour la mise en contact et l'énergie mise en jeu. On peut classer ces appareils en deux types :

– les appareils où le liquide est pulvérisé au moyen d'une buse (pompe);
– les appareils où le gaz pulvérise le liquide suite à l'impact dans le col d'un Venturi (ventilateur) (vitesse du gaz comprise entre 80 et 100 m/s).

Les procédés utilisant le lavage par un liquide sont efficaces, mais ils sont soumis à un certain nombre de contraintes qui en limitent l'application :

– le gaz doit être relativement froid pour ne pas entraîner de quantités excessives de liquide, et ne doit pas non plus réagir avec lui, ou y être trop soluble;
– il y a de toute façon un certain entraînement du liquide par le gaz, à la fois sous forme de vapeur et sous forme d'émulsion, le liquide adjuvant se substituant ainsi au produit éliminé;
– il faut séparer les particules du liquide qui les a retenu.

Une certaine solubilité du solide améliore sa mouillabilité, ce qui est favorable.

Les laveurs de gaz nécessitent en sortie un système coalesceur (*demister*) dont le rôle est de retenir les fines gouttelettes entraînées par le gaz. Il permet de refroidir le gaz et de récupérer une partie des vapeurs sous forme liquide. En contrepartie, le liquide de lavage, partiellement recyclé par le laveur, doit être refroidi à travers un échangeur de chaleur, avec un risque d'encrassement de ce dernier dans le cas où la solubilité du solide dans le liquide diminuerait avec la température.

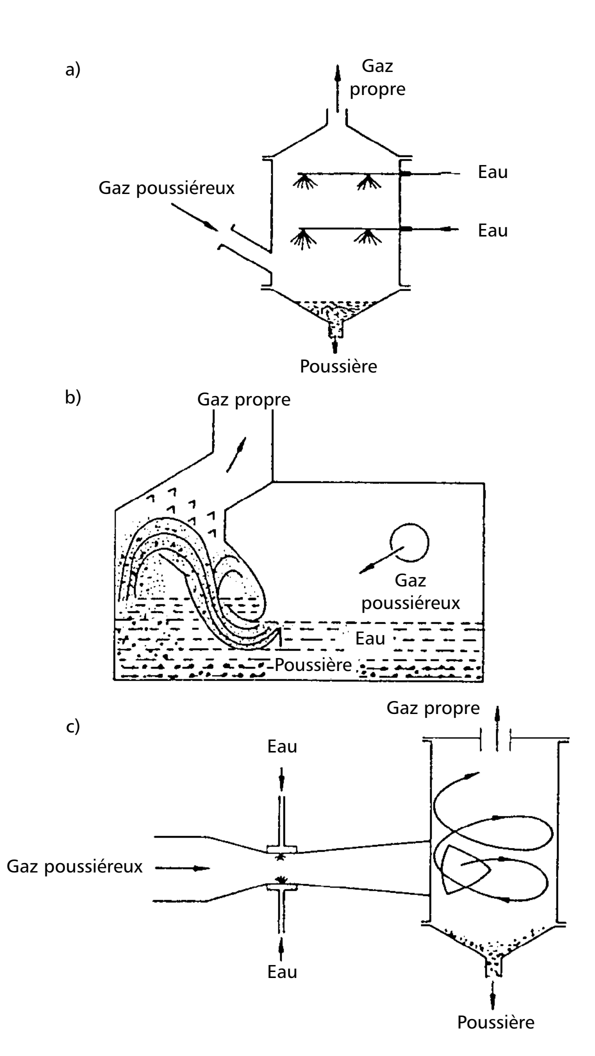


Figure 11.4 – Types de laveurs de gaz : a) tour de lavage; b) dispositif à réserve d'eau incorporée; c) Venturi scrubber.

11.4.2 Principaux types de laveurs (figure 11.4)

■ Tours de lavage

Les tours de lavage (ou *scrubbers*) sont des appareils à abondante pulvérisation de liquide et à faible perte de charge (de 0,2 à 0,5 kPa) et dans lesquels le gaz s'écoule, dans le sens axial, avec une vitesse de 0,5 à 2,0 m/s.

Le débit d'arrosage est compris entre 0,5 et 4,0 litres/m^3 de gaz traité. Le liquide est pulvérisé à travers des buses au sommet d'une vaste chambre, soit sous forme de gouttes, soit sous forme de nappes. De réalisation simple, ces appareils ne sont efficaces que sur les poussières supérieures à 5 μm ;

L'efficacité de la séparation peut être améliorée en utilisant les tours à garnissage ou à plateaux analogues aux colonnes à plateaux qui servent au transfert de masse, mais pour une perte de charge plus élevée ainsi qu'un prix d'investissement plus important.

La tour contient un certain nombre de plateaux horizontaux équipés de façon à retenir une certaine quantité de liquide. Celui-ci (débit jusqu'à 10 litres/m^3 de gaz) arrive en haut de la tour par un répartiteur, et ruisselle jusqu'en bas d'un plateau à l'autre, tandis que le gaz entre par le bas et sort par le haut après avoir traversé tous les plateaux. Malgré leur bonne efficacité, l'utilisation de tours à plateaux et garnissage est assez limitée, car les risques d'engorgement et les frais d'exploitation sont importants.

Le contact peut aussi être réalisé par agitation mécanique, ce qui complique l'appareil, mais en augmente aussi l'efficacité. Dans ce cas le scrubber est vertical : un liquide pulvérisé en tête peut servir à compléter l'action d'un cyclone ou d'une masse filtrante utilisés comme séparateurs à chocs.

■ Appareils à moyenne perte de charge

Les appareils à moyenne perte de charge (1,5 kPa) fonctionnent soit par *barbotage*, soit par effet de *suspension fluo-liquide* ; leur efficacité est légèrement supérieure et ils ont l'avantage de ne pas nécessiter d'énergie pour mettre en œuvre la phase liquide ;

Les laveurs à barbotage sont des appareils à réserve de liquide incorporée, dans lesquels le gaz poussiéreux doit traverser le liquide en suivant un trajet plus ou moins sinueux; les gouttes d'eau sont retenues dans un dispositif à chicanes situé vers la sortie de l'appareil. Ils ont une efficacité convenable : 85 % à 95 % des particules de quelques microns sont arrêtées; en dessous de cette taille, leur efficacité chute rapidement.

■ Appareils du type *venturi*

Les appareils du type *venturi* (*Venturi scrubbers*) agissent par effet d'impact entre l'eau et les poussières dans un col traversé par les gaz à grande vitesse (environ 80 à 100 m/s).

Ils mettent en œuvre le régime aéraulique du système venturi et captent très efficacement les particules submicroniques. Les Venturi scrubbers sont constitués d'un système convergent – divergent traversé par le courant de gaz à traiter (des débits de gaz Gv_g compris entre 5 et 15 $m^3/s \cdot cm$ (de périphérie au col) sont courants). Le liquide est injecté au moyen d'une ou plusieurs buses, soit juste avant le col du venturi, soit par la paroi du venturi à la hauteur du col. Dans tous les cas, le liquide se trouve pulvérisé par suite de la grande vitesse du gaz au col du venturi. Les particules de poussières agglomérées sont par la suite collectées dans un séparateur, usuellement un cyclone.

Sur ce principe, il existe différentes réalisations adaptées à l'objectif à atteindre, car la perte de charge du dispositif est d'autant plus élevée que les performances demandées sont grandes. Une excellente efficacité est obtenue sur des particules submicroniques moyennant des pertes de charge atteignant 10 à 15 kPa.

11.5 Procédés électrostatiques de séparation

11.5.1 Généralités et principe de fonctionnement

La précipitation électrostatique fait appel aux champs de forces électriques afin de séparer les particules solides ou liquides transportées par le gaz.

Pour l'ionisation intense du gaz porteur on utilise l'*effet couronne*, ensemble de phénomènes caractérisés par la naissance d'un champ électrique non homogène entre deux électrodes dont les surfaces sont différentes, beaucoup plus intense au voisinage immédiat du fil constituant l'électrode d'émission.

En choisissant une valeur de la tension entre les électrodes telle qu'au voisinage de l'électrode d'ionisation le champ électrique atteint une tension dite *de claquage*, il se produit le long de l'électrode l'ionisation du gaz (accompagnée d'un léger crépitement et de petites étincelles).

L'effet couronne peut être positif ou négatif selon la charge négative ou positive de l'électrode ionisante. Les électrofiltres industriels utilisent presque toujours un effet couronne négatif, car il permet de réaliser des tensions de claquage plus élevées, d'où des vitesses de précipitation supérieures.

■ Étapes de fonctionnement

La captation des particules dispersées dans le gaz ionisé se réalise en trois étapes successives :

– la charge électrique des poussières ;
– la migration des particules chargées dans le champ électrique vers l'électrode de précipitation (positif) où elles précipitent par décharge électrique ;
– l'évacuation du gaz purifié et l'élimination des poussières collectées.

■ Vitesse de précipitation

La vitesse de mouvement des particules chargées, dirigée vers l'électrode réceptrice, appelée aussi *vitesse de précipitation*, se calcule avec la relation :

$$w_o = \frac{nQE}{3\pi\mu d_p} \text{ pour } Re < 1 \qquad (11.12)$$

déduite à partir de l'équilibre des forces :

$$F = nQE$$

qui détermine le mouvement et la force de frottement, exprimant la résistance du fluide.

Dans ces relations, n représente le nombre de charges élémentaires acquises par la particule :

$$n = \varphi\left(\frac{E}{Q}\right)\left(\frac{d_p^2}{4}\right)$$

avec :

- Q la charge élémentaire ($Q = 1{,}6 \times 10^{-14}$ V/m) ;
- E le champ électrique ($= 3 \times 10^4$ V/m) ;
- d_p le diamètre de la particule (en m) ;
- μ la viscosité du gaz (en Pa · s) ;
- φ un facteur fonction de la constante diélectrique de la matière constituant la particule (pour les poussières industrielles φ est compris entre 2 et 3).

La durée totale de ces 3 étapes doit être plus petite que la durée de passage du gaz à travers le filtre ; dans le cas contraire les poussières traversent le filtre en même temps que le gaz.

■ Rendement de précipitation

C'est *White* qui, en se basant sur la probabilité de capture d'une particule de poussière isolée, a proposé une expression relative au rendement des électrofiltres (séparateurs électrostatiques) :

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{w_{mg}S}{Gv_g}\right) \qquad (11.13)$$

avec w_{mg} la vitesse effective de migration, S la surface totale des électrodes réceptrices, et Gv_g le débit de gaz traité.

11.5.2 Séparateurs électrostatiques

D'après la forme des électrodes réceptrices, les électrofiltres se classent en deux catégories.

■ Appareils à tubes (électrodes coaxiales) (figure 11.5)

L'électrode d'émission est constituée par un fil métallique rond, ayant un diamètre compris entre 1,5 et 2 cm. Le fil est tendu parallèlement à l'autre armature (électrode réceptrice) qui est constituée par une surface plane ou cylindrique reliée à la terre. Le diamètre de cette armature peut varier de 150 à 300 mm, alors que la longueur active des électrodes est de 3 à 4 m.

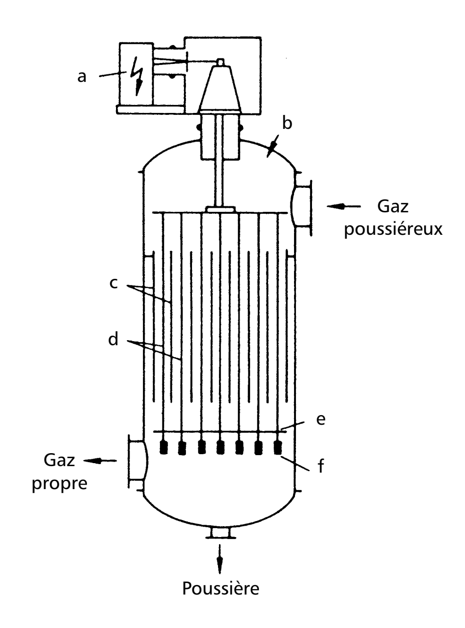


Figure 11.5 – Séparateur électrostatique :
a) générateurs à haute tension; b) caisson avec trémie;
c) paroi du tube; d) électrode d'émission;
e) espacer d'électrode; f) contrepoids.

La tension de fonctionnement des groupes redresseurs varie entre 40 et 80 kV.

■ Appareils à plaques, à passage vertical ou horizontal du gaz (figure 11.6)

Les électrodes réceptrices sont des plaques rigides, de quelques centimètres d'épaisseur, réalisées en tôle pliée. Les dimensions d'une plaque vont de 400 à 800 mm pour la largeur, et jusqu'à 12 m pour la hauteur. L'espacement entre plaques est de 200 à 300 mm.

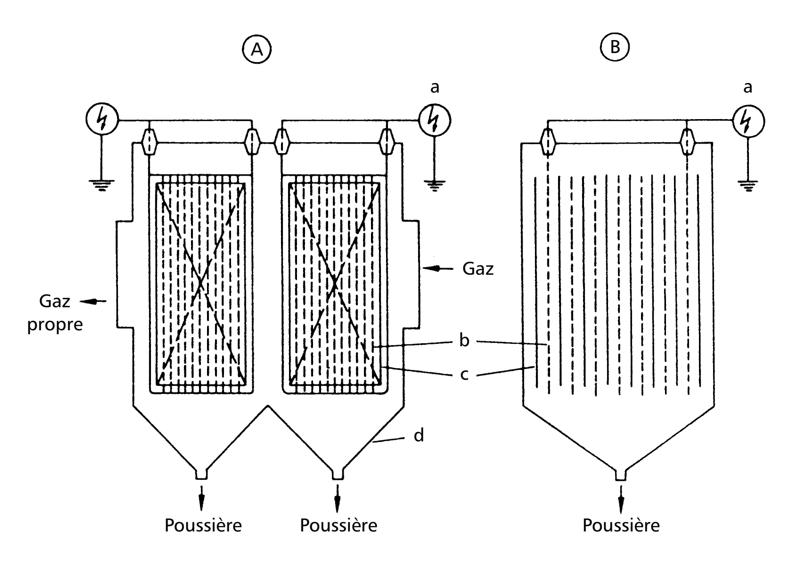


Figure 11.6 – Séparateur électrostatique à électrodes planes : a) générateur à haute tension; b) électrode d'émission; c) électrode réceptrice; d) collecteur.

Afin d'avoir une bonne résistance à la corrosion et à la température (600 °C), les matériaux employés dans la construction des caissons sont : l'acier ordinaire ou spécial, le béton, le plastique renforcé, le plomb.

Le bon fonctionnement du système exige la présence d'un dispositif de répartition des gaz, tout comme la continuité du processus exige le nettoyage régulier des surfaces de dépôt.

11.6 Séparateurs (capteurs) de brouillards

Les brouillards d'origine mécanique, résultés le plus souvent dans les procédés de contact, sont des gouttes qui dépassent les 15 à 20 µm. Leur séparation se réalise au moyen de procédés traditionnels, à savoir :

– les séparateurs mécaniques à chicanes ;
– les capteurs à couche filtrante empilée ;
– les capteurs à couche filtrante régulière ; il s'agit d'un *matelas dévésiculeur* constitué de fils métalliques tricotés.

La captation des brouillards liquides submicroniques peut se faire avec :

– les électrofiltres dits humides : le gaz à traiter, chargé en brouillard ou saturé avec des vapeurs d'eau, permet d'obtenir une meilleure efficacité de séparation étant donné l'augmentation de la conductivité électrique de la poussière). Si les appareils sont équipés de dispositifs de pulvérisation et de lavage des surfaces de dépôt, on combine les avantages du procédé électrostatique avec ceux des laveurs (scrubbers).
– les laveurs venturi à forte perte de charge ;
– les filtres à bougies frittés ;
– les séparateurs à couches de fibres (procédé Brink) ;
– les séparateurs à tissus arrosés : des filtres à manches en chlorure de polyvinyle ou polypropylène sont suspendus dans un récipient à réserve de liquide incorporé dont la partie inférieure est immergée dans le liquide. Le gaz pénètre dans le séparateur par sa partie supérieure puis traverse les manches de l'intérieur vers l'extérieur, après avoir léché la nappe de liquide d'arrosage pulvérisé par un système de buses.

11.7 Dépoussiéreur à haute température (HT)

Le dépoussiéreur HT permet de filtrer des effluents gazeux à haute température contenant des particules incandescentes. Cette technologie est fondée sur le principe des systèmes conventionnels de filtres à manches. Toutefois, les sacs filtrants utilisés sont faits d'acier inoxydable et résistent

aux températures inférieures à 600 °C. Le dépoussiéreur HT rend donc possible le traitement des effluents gazeux provenant, notamment, des chaudières à écorces, des cimenteries et des usines du secteur métallurgique. Les principales composantes de ce procédé de filtration sont :

—un déflecteur ;
– des sacs filtrants ;
– un système de décolmatage par inversion d'air comprimé ;
– des trémies d'évacuation des cendres et des particules ;
– une trappe d'accès pour l'inspection et le remplacement des sacs ;
– un système de contrôle du procédé de filtration.

Le dépoussiéreur HT permet d'obtenir une concentration de poussière inférieure à 50 mg/Nm^3 à la sortie de la cheminée (concentration sèche corrigée à 8 % d'oxygène). Il présente, de plus, les caractéristiques suivantes :

– l'investissement nécessaire à sa mise en place est moindre que pour les systèmes d'électrofiltres conventionnels ;
– aucun rejet liquide n'est généré ;
– les sacs filtrants sont durables (entre 4 et 7 ans) ;
– la vitesse de filtration des émissions gazeuses est de l'ordre de 1,8 m/min (elle ne peut excéder 3,0 m/min).

12 • SÉPARATION PAR MEMBRANES

12.1 Généralités

Une définition précise et complète d'une membrane est difficile, même si on se limite aux membranes synthétiques en excluant les membranes biologiques. Dans son sens le plus général, une *membrane synthétique* est une interface qui sépare deux milieux ou deux phases. Une membrane se définit aussi par son rôle : elle doit agir comme une barrière sélective et mince, et permet ou non sous l'effet d'une force de transfert le passage de certains constituants d'un milieu à un autre.

Généralement, le pouvoir séparatif de la membrane est le résultat d'une différence de vitesse de transfert des composants à travers la membrane. Si la mobilité est essentiellement déterminée par la dimension des molécules du soluté et de la membrane, les concentrations finales des deux milieux sont déterminées par la compatibilité chimique du soluté et de la membrane. Selon les caractéristiques de la membrane, le transfert peut donc résulter de la facilité à diffuser à travers le matériau, de la taille des composants par rapport à celle des pores de la membrane (effet de filtre), d'une interaction ionique ou d'une combinaison de ces différents paramètres.

La force qui fait passer certaines molécules au travers de la membrane peut être la pression, comme dans le cas de la filtration. Dans ce cas, et pour un liquide homogène, on parle d'*ultrafiltration* si seules les grosses molécules sont arrêtées, et d'*osmose inverse* lorsque l'on cherche à arrêter

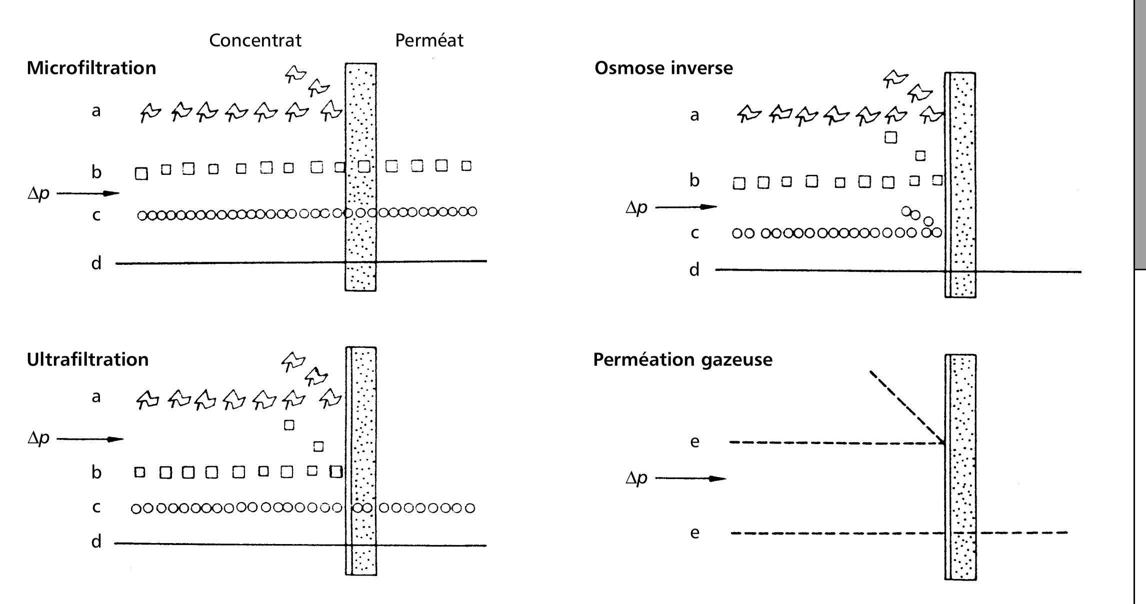


Figure 12.1 – Séparation par membrane permesélective sous l'action d'un gradient de pression : a) particules; b) macromolécules; c) microsolutés; d) solvant; e) gaz.

des petites molécules (ce nom provient du fait que la seule molécule dont on souhaite le passage est en général l'eau, et il s'agit bien alors de l'inverse de l'osmose). La figure 12.1 illustre les procédés de séparation sous l'action d'un gradient de pression.

Cette force peut également être la différence de concentration qui peut exister de part et d'autre de la membrane pour une espèce de molécule capable de la traverser. On parle alors de *dialyse*. Si un champ électrique est appliqué dans le but d'accélérer les transferts d'ions, on a une *électrodialyse.*

Dans le cas du traitement des gaz, deux types de membranes peuvent être utilisés :

– les *membranes microporeuses* ; sur ces membranes les molécules gazeuses diffusent par capillarité au travers des pores, et ceci d'autant plus vite que leur masse est plus faible. C'est le procédé de séparation par *diffusion gazeuse* ;
– les *membranes denses* ; sur ces membranes le transfert se fait par un mécanisme de solubilisation-diffusion, puisque de telles membranes ont la propriété de dissoudre mieux certains gaz que d'autres. Les techniques concernées s'appellent la *pervaporation* ou la *perméation gazeuse*.

Dans le cas de la *perméation gazeuse*, cette différence de concentration correspond à une différence de pression partielle, généralement obtenue par application d'une différence de pression absolue de part et d'autre de la membrane.

La *sélectivité*, qui doit être la plus élevée possible afin de simplifier le nombre d'étages, traduit le passage préférentiel d'une espèce chimique par rapport à une autre.

12.2 Membranes et modules

12.2.1 Membranes

■ Généralités

Le terme *membrane* couvre une grande variété de matériaux et de structures selon, notamment, leur origine naturelle ou artificielle. Ces dernières peuvent être inorganiques (céramiques), organiques (polymères de syn-

thèse) ou mixtes (fonctions organiques greffées sur des substrats inorganiques). Toute classification est donc assez arbitraire, d'autant que quelques membranes peuvent cumuler plusieurs caractéristiques : poreuse à micropores, de structure asymétrique et électriquement chargée, par exemple.

L'épaisseur d'une membrane peut varier entre 100 nm et jusqu'à un peu plus de 1 cm. La résistance électrique va de plusieurs milliers de megaohms jusqu'à quelques dixièmes d'ohm. Le transport de masse à travers la membrane se fait soit par diffusion, soit par convection sous l'action d'un gradient de concentration, pression ou potentiel électrique.

Contrairement à la filtration classique où la suspension à traiter arrive perpendiculairement sur la surface filtrante, dans la technique membranaire l'écoulement du fluide à séparer est continu et tangentiel. Le débit de solution se divise au niveau de la membrane en deux parties de concentrations différentes :

– une partie qui traverse la membrane et qui constitue le débit de *perméat* ;
– une partie, incluant aussi les particules retenues, qui reste à la surface de la membrane et constitue le débit de *concentrat* ou *rétentat*.

En règle générale, selon les divers types de module utilisés dans les applications, les principaux régimes d'écoulement (représentés sur la figure 12.2) sont :

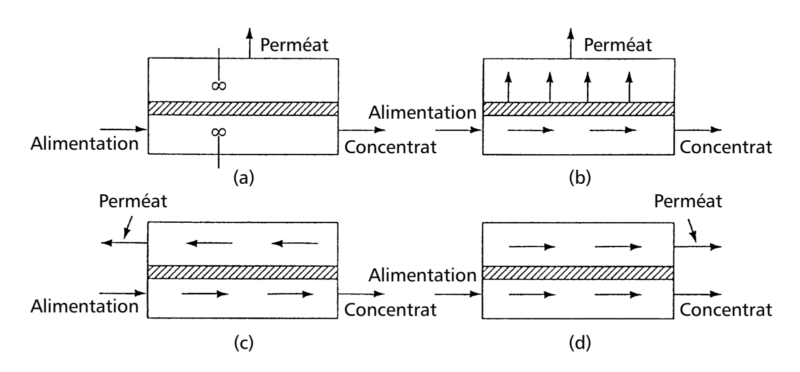


Figure 12.2 – Principaux régimes d'écoulement (alimentation et perméat) utilisés dans les techniques séparatrices à membranes.

– l'écoulement à mélange complet ou parfait (a) : modules de laboratoire;
– l'écoulement à flux tangentiel (b) : module plan spiralé, tubulaire;
– l'écoulement à contre-courant (c) : module filtre-presse, à fibres creuses;
– l'écoulement à co-courant (d) : module filtre-presse, à fibres creuses.

Types de membranes

Malgré leur grande diversité, du point de vue de la structure, les membranes synthétiques se classent en quatre groupes :
– membranes microporeuses et membranes denses;
– membranes homogènes ou composites (hétérogènes);
– membranes ioniques;
– membranes anisotropes (asymétriques).

Il est évident que cette classification est arbitraire, la structure d'une membrane pouvant être, par exemple, à la fois microporeuse, anisotrope et comportant des charges électriques.

Membranes microporeuses et membranes denses

Elles consistent en une matrice solide, et comportent des pores dont le diamètre varie entre moins de 2 nm et 20 μm. Leur pouvoir sélectif est lié à la dimension des pores : une particule est retenue ou non selon que sa taille est supérieure ou inférieure au diamètre des pores. Leur structure peut être symétrique ou asymétrique, dans quel cas le diamètre des pores croît d'une face à l'autre de la membrane avec un facteur de 10 à 1 000.

Les méthodes utilisées pour la fabrication des membranes microporeuses sont :
– le frittage d'une poudre de céramique, de graphite, de métal ou oxydes métalliques, de polymère;
– l'étirement normal à la direction de laminage d'un film de PTFE;
– l'irradiation d'un film de polycarbonate (diamètre des pores compris entre 0,02 et 10 μm);
– l'inversion de phase ou *cryoprécipitation* (diamètre des pores compris entre 0,001 et 5 μm).

La majeure partie des membranes microporeuses est utilisée dans la micro et ultrafiltration.

Une membrane *dense* se caractérise par l'absence de porosité. Elle est constituée de polymères de haute densité, se présentant sous forme de feuilles souples, ou de matériaux céramiques ou métalliques. La séparation des différents composants se fait par diffusion et est directement corrélée aux différences de concentration des constituants et de leur vitesse de diffusion dans la membrane. Les structures amorphes permettent une diffusion plus rapide que les structures cristallisées.

■ Membranes homogènes et composites

Les membranes *homogènes* sont des solides denses ou microporeux constitués d'un seul matériau. Ce sont soit des couches séparatrices épaisses, de porosité constante ou décroissante, soit des structures asymétriques, dont la peau est de plus faible porosité. Ces membranes peuvent être réalisées en polymère (acétate de cellulose) ou être inorganiques (verre ou métaux frittés).

Les membranes *composites* ont été développées en vue d'augmenter la perméabilité des membranes asymétriques classiques en réduisant l'épaisseur de la couche active. Elles sont constituées par un film très mince (polymère dense de 10 à 100 nm) semi-perméable déposé sur un support poreux préalablement formé (polysulfanone ou autres polymères) d'une épaisseur de 50 à 100 μm. Les deux couches sont des polymères différents, d'où leur nom de membranes composites.

■ Membranes ioniques

Les membranes *échangeuses d'ions* sont également des membranes homogènes mais portent des charges électriques en certains points de leurs structures. Celles portant des groupements chargés négativement (SO_3^-, COO^-) sont dites *négatives* ; celles possédant des groupements chargés positivement ($N[CH_3]_3^+$) sont dites *positives*. Les ions de signe opposé à celui de chacun de ces groupes se déplacent librement dans la membrane, tandis que ceux de même signe sont repoussés par la membrane.

Soumise à une différence de potentiel, la membrane, constituée d'un polymère poreux pour l'eau, se comporte comme un conducteur ionique

sélectif aux cations ou aux anions. Il existe également des membranes *amphotères*, perméables à la fois aux anions et aux cations.

Les performances d'une telle membrane sont étroitement liées à ses propriétés (sélectivité, conductivité, résistance mécanique, stabilité chimique et thermique) et dépendent de la nature du polymère (résine ionique) utilisé pour la fabrication de la membrane, ainsi que du type et la concentration des charges fixes.

De telles membranes peuvent être utilisées pour l'électrodialyse et la technique la plus courante pour leur élaboration consiste à renforcer une membrane au moyen de toiles tissée en fibres synthétiques (fibres de verre ou PTFE).

■ Membranes anisotropes

D'environ 0,2 mm d'épaisseur, ces membranes (appelées aussi *asymétriques*) sont formées par une très fine couche de film sélectif dont l'épaisseur est de l'ordre de 0,2 μm (la vrai membrane), supportée par une structure poreuse rigide, résistant à des pressions d'environ 30 bars.

Les caractéristiques de séparation de ces membranes (perméabilité, sélectivité) sont définies par la nature du polymère (homogène ou poreux) constituant le film et par la taille des pores, tandis que le transport de masse est fonction de l'épaisseur du film.

Utilisées essentiellement en osmose inverse, ultrafiltration et perméation gazeuse, ces membranes permettent de très bons débits de filtration, tout en présentant une résistance élevée au colmatage.

Leur élaboration se fait soit par la technique d'inversion de phase, soit par une méthode consistant à étaler une couche extra-fine de polymère sur un support microporeux.

12.2.2 Modules

■ Généralités

L'élément filtrant se présente sous forme de tubes creux ou de plaques enroulées en spirale, disposés à l'intérieur d'une enveloppe de pression, l'ensemble formant un *module*. Plusieurs modules associés selon divers

arrangements constituent une *unité* ou un *étage*. Plusieurs unités en série constituent une *cascade*.

Plusieurs critères sont à prendre en compte dans le choix d'un module :

– conditions adéquates d'écoulement, notamment le long des interfaces membranaires, permettant de réduire les phénomènes de polarisation de la concentration ;
– compacité (rapport de la surface des membranes par le volume du module, en m^2/m^3), permettant d'obtenir des courants de matière importants, avec des flux souvent médiocres ;
– volume mort de l'appareil en l/m^2 ;
– adaptation au produit à séparer (nécessité ou non de préfiltration)
– facilité d'entretien (démontage, nettoyage ou remplacement des membranes et modules) ;
– investissement minimal (durée de vie, simplicité de mise en œuvres).

■ Types de modules

Dans la pratique, on distingue quatre types de modules suivant le type de séparation envisagé (figure 12.3) :

– les modules à fibres creuses ;
– les modules à filtres-presses ou à plaques ;
– les modules spiraux ;
– les modules tubulaires.

□ Modules à fibres creuses

Les modules à *fibres creuses* sont produits par extrusion au travers de filières annulaires. D'un diamètre variant entre quelques millimètres et quelques dizaines de microns, elles sont dites « autosupporteurs » puisque les fibres creuses jouent à la fois le rôle de membrane et de support. Ces fibres sont ensuite regroupées en un faisceau de plusieurs milliers, voire millions. L'écoulement du liquide à traiter, à des vitesses comprises entre 0,5 et 2,5 m/s, s'effectue soit à l'intérieur des fibres soit à l'extérieur. Dans le premier cas, l'étanchéité entre les écoulements internes et externes est réalisée par un « empotage » à l'aide de résine ; après durcissement, l'ensemble est sectionné de sorte qu'apparaissent les extrémités

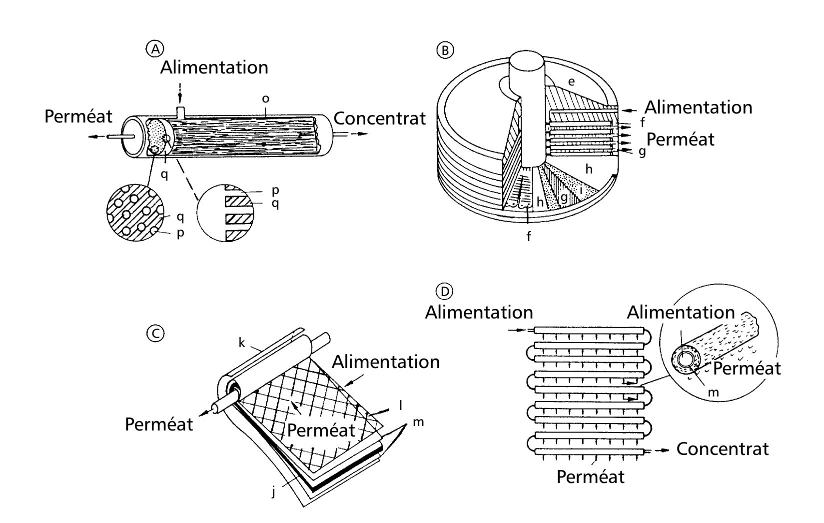


Figure 12.3 – Modules de séparation par membrane :
A) Fibres creuses; a) tube enveloppe; b) fibre creuse;
c) résine epoxy; d) support poreux;
B) Filtres-presses; e) plaque de pression; f) espaceur;
g) plaque support; h) membrane; i) filtre papier;
C) Spiralé; j) support poreux;
k) enveloppe externe; l) écran espaceur;
D) Tubulaire; m) membrane.

ouvertes de toutes les fibres. Dans le second cas, le faisceau est souvent disposé en U. Le rapport *surface d'échange/volume* étant inversement proportionnel au diamètre, la compacité atteint des valeurs très élevées (jusqu'à 15 000 m^2/m^3).

En raison du faible diamètre des fibres, ces modules sont très sensibles au colmatage. Il existe un type de module à fibres creuses décolmatables à contre-courant permettant de réduire les inconvénients initiaux de ce système, c'est-à-dire la sensibilité au colmatage et le coût élevé du remplacement des membranes.

☐ Modules à plaques

Les *modules à plaques* sont constitués d'un empilement de membranes et de plaques supports. Le fluide à traiter circule entre les membranes de deux plaques adjacentes. Les plaques assurent, en même temps, le soutien mécanique de la membrane et le drainage du perméat. Leur agencement permet de réaliser des circulations en parallèle et/ou en série. La distance entre membranes, et donc l'épaisseur de la lame liquide, peut varier de 0,5 à 3 mm ; une faible distance nécessite une préfiltration, tandis qu'une forte distance implique un volume mort important.

Très peu compacts, des ensembles unitaires allant jusqu'à 100 ou 500 m^2/m^3 de surface spécifique peuvent être ainsi constitués. Ce système aisément modulable est particulièrement adapté aux applications à faible pression (2 bars).

☐ Modules spiraux

Les *modules spiraux* sont réalisés à partir d'une feuille poreuse souple (grillage plastique) de 0,8 à 1,2 mm d'épaisseur, placée entre deux membranes planes. Le sandwich ainsi réalisé est scellé sur trois bords, le côté ouvert étant scellé à un tube cylindrique collecteur de part et d'autre d'une génératrice percée de trous. Plusieurs sandwichs sont ainsi fixés, séparés les uns des autres par un espaceur en plastique souple, de 0,8 à 1,2 mm d'épaisseur, qui a pour rôle de créer une turbulence dans la circulation du fluide. Le fluide à traiter circule dans l'espaceur ; la feuille poreuse assure le drainage du perméat vers le collecteur axial.

Le diamètre d'un rouleau de membranes (cartouche) peut atteindre 30 cm et sa longueur 1,5 m. L'ensemble est introduit dans une enveloppe cylindrique pressurisée, dont les sections permettent l'entrée de la charge et la sortie du rétentat. D'une compacité élevée (300 à 1 000 m^2/m^3) et offrant moins de perte de charge que le module à plaques, il est par contre plus sensible au colmatage, l'écoulement dans l'espaceur ne pouvant être réalisé à grande vitesse.

☐ Modules tubulaires

Dans les *modules tubulaires*, la membrane semi-perméable est placée ou formée à l'intérieur d'un tube support, poreux ou percé de trous de drainage,

et de diamètre variant de 10 à 40 mm. Ces tubes, dont la longueur varie de 1,5 à 6 m, sont ensuite placés en parallèle ou en série dans une enveloppe cylindrique pour constituer le module unitaire. La charge circule le plus souvent dans la lumière des tubes ; le perméat est recueilli à la périphérie, et collecté à l'une des extrémités.

L'hydrodynamique de l'écoulement est parfaitement définie et des vitesses de circulation pouvant atteindre 6 m/s sont possibles si un régime de forte turbulence est nécessaire. Ces modules ne nécessitent pas de préfiltration fine du liquide à traiter et sont faciles à nettoyer : ils sont particulièrement bien adaptés au traitement des fluides chargés très visqueux. Leur inconvénient majeur est leur faible compacité (entre 10 et 300 m^2/m^3) et un prix de revient élevé par m^2 installé.

■ Remarques

Généralement, suivant les diverses géomètries d'écoulement, les modules présentent :

– une entrée et deux sorties (osmose inverse, micro et ultrafiltration, perméation gazeuse, pervaporation) ;
– deux entrées et deux sorties (dialyse, électrodialyse, perméation gazeuse et pervaporation).

On appelle *taux de conversion* (en %) le débit de liquide épuré (perméat) produit par rapport au débit d'eau à filtrer admis à l'entrée du module :

$$T_c = \frac{G_p}{G_o} \times 100 \qquad (12.1)$$

Un module peut se colmater, c'est-à-dire que les propriétés filtrantes de la membrane et donc le débit de perméat diminuent, soit par adsorption (phénomène de surface), soit par obstruction des pores (on parle de colmatage en profondeur) et la formation d'un dépôt de matière à la surface. Lorsque les membranes sont partiellement colmatées, elles peuvent, en règle générale, être lavées à l'aide d'eau filtrée, éventuellement additionnée d'un produit détergent ou d'une solution de nettoyage. Il est évident que les problèmes de colmatage ont pour conséquence des variations de perméabilité et de sélectivité.

12.3 Microfiltration et ultrafiltration

L'ultrafiltration, au même titre que l'osmose inverse, est un procédé de séparation soluté – solvant à membranes permesélectives sous l'action de la pression. La différence entre les deux procédés est importante autant par la nature des parois sélectives utilisées que par la conception des appareils qui en sont équipés.

On considère que l'ultrafiltration s'adresse à des particules solubles alors que la microfiltration vise plutôt la séparation des particules en suspension.

Le *coefficient de partage*, responsable de la sélectivité, est fonction de la porosité de la membrane et de la sélectivité de celle-ci vis-à-vis des matières à séparer. Cette sélectivité étant liée au rapport entre le diamètre des pores et celui des particules :

– en microfiltration, on caractérise généralement cette sélectivité par le diamètre des pores ;
– en ultrafiltration, on préfère utiliser le *seuil de coupure* qui correspond à la masse molaire au-delà de laquelle tous les solutés sont arrêtés (90 % le plus souvent).

La microfiltration, dont le seuil de séparation concerne les diamètre allant de 20 à 0,1 µm, est utilisée pour la séparation, la reconcentration de particules ou suspensions colloïdales et bactéries.

L'ultrafiltration, dont le seuil de séparation varie de 0,1 à 0,005 µm, est utilisée pour la séparation, la concentration ou le nettoyage de substances dissoutes à moyens ou forts volumes moléculaires, telles que les enzymes, les protéines ou les antibiotiques…

On définit alors un *coefficient de rétention R* tel que :

$$R = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \quad (12.2)$$

avec C_0 la concentration initiale, et C_p la concentration dans le perméat.

Parmi les plus importantes applications de l'ultrafiltration et de microfiltration on cite :

– le traitement des eaux : dessalement, production d'eau ultrapure, épuration des eaux résiduaires;
– industrie laitière : extraction des protéines de lactosérum, production de laits préconcentrés, ultrafiltration des laits préalablement coagulés);
– industrie agroalimentaire : procédés de concentration (jus), procédés de clarification (moûts, jus, huiles, vinaigres);
– protection de l'environnement (dépollution des eaux industrielles, valorisation de certains déchets industriels);
– biotechnologie.

12.4 Osmose inverse

L'osmose est un phénomène naturel de diffusion d'un solvant au travers d'une membrane permésélective, séparant deux solutés de concentrations différentes.

Le phénomène d'osmose correspond donc à un gradient de concentration qui pousse le solvant à quitter le soluté le moins concentré, à traverser la membrane et à diluer le soluté le plus concentré.

Considérons un montage comprenant un récipient séparé en deux compartiments par une membrane semi-perméable. Les deux compartiments sont remplis, au même niveau, l'un d'eau pure, l'autre d'eau salée. On constate rapidement le passage d'eau pure à travers la membrane du compartiment renfermant l'eau pure, vers le compartiment renfermant l'eau salée. Au fur et à mesure que le niveau s'élève dans le compartiment d'eau pure, la membrane semi-perméable est soumise à une pression hydrostatique de plus en plus élevée côté eau salée et de plus en plus faible côté eau pure.

Il arrive un moment où il n'y a plus de flux d'eau qui traverse la membrane; le système est en équilibre et la pression d'équilibre est appelée *pression osmotique*.

Ce phénomène d'osmose est réversible. Il suffit d'appliquer à la solution la plus concentrée une pression mécanique supérieure à la pression osmotique pour inverser le sens du flux d'eau. C'est le phénomène d'*osmose inverse*.

La pression osmotique Π (en Pa) d'une solution saline dépend donc de la nature des sels dissous et de sa concentration. Cette pression est définie par la *loi de Van't Hof* :

$$\Pi = CRT_K \quad (12.3)$$

avec :

$$C = \frac{N_m}{V} \quad (12.4)$$

et où :

- N_m est la concentration molaire du soluté (en mol);
- V le volume de la solution (en m^3);
- R la constante des gaz parfaits (en J/mol · K);
- T_K la température absolue de la solution (en K).

Dans le cas où le soluté est une association de plusieurs ions de nature différente, la pression osmotique est fonction du degré i de dissociation à l'équilibre :

$$\Pi = iCRT_K \quad (12.5)$$

Selon que le constituant recherché est le perméat ou le rétentat, le but de l'osmose inverse est soit de réduire la concentration totale en soluté, soit d'augmenter la concentration d'une solution.

Dans le premier cas, les applications principales sont le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres. Dans le second, parmi les applications on cite la déshydratation partielle des jus dans l'industrie alimentaire et la récupération des certains constituants valorisables.

Le flux de solvant et de soluté J (en kg/m^2 · s) à travers une membrane, dans le cas simplifié d'un seul soluté s'exprime par les relations :

$$J_n = A_n(\Delta P - \Delta\Pi) \quad (12.6)$$

$$J_m = A_m \, \Delta C_m \quad (12.7)$$

où les indices n et m se rapportent au solvant, respectivement au soluté, et dans lesquelles :

• A est la perméabilité (en $kg/m^2 \cdot s \cdot Pa$) ;
• ΔP la différence de pression entre les deux faces de la membrane (en Pa) ;
• $\Delta \Pi$ la différence de pression osmotique entre les deux faces de la membrane (en Pa) ;
• ΔC_m la différence de concentration du soluté dans la solution qui existe de chaque côté de la membrane (en kg/m^3).

On constate que le flux de solvant est proportionnel à la différence entre la pression appliquée et la pression osmotique ; la perméabilité A ne dépend que de la solubilité de l'eau dans la membrane. On peut d'ailleurs démontrer que :

$$A = \frac{D_n C V}{R T_K \Delta\delta} \qquad (12.8)$$

où :
• D_n est le coefficient de diffusion (en m^2/s) ;
• C la concentration en masse du solvant dans la membrane ;
• V le volume molaire du solvant (eau) (en m^3/mol) ;
• $\Delta\delta$ l'épaisseur active de la membrane (en m).

Dès lors, il est évident que les membranes utilisées dans la séparation par osmose inverse sont constituées de matériaux de synthèse très hydrophiles : l'acétate de cellulose et les polyamides, polysulfones, etc.
Les modules d'osmose inverse les plus utilisés sont :
– en spirales : les membranes sont enroulées en spirale dans des tubes de force avec des intercalaires poreux souples entre les membranes ;
– tubulaires : les membranes sont installées dans des tubes de force métalliques avec interposition d'un drain en nylon.
En fonction de la pression d'alimentation maximale admissible, il existe trois catégories de modules :
– les modules basse pression pour des pressions de service allant jusqu'à 7 bars ;
– les modules moyenne pression dont la pression maximale est de 28 bars ;
– les modules haute pression dans lesquels la pression de service peut atteindre 70 bars.

Afin de caractériser un module en service, on définit la notion de *taux de concentration* Y (en %) qui correspond au rapport de la salinité de l'eau d'alimentation à la salinité de l'eau du rejet. Il peut être défini par l'expression :

$$Y = \frac{100}{(100 - T_c)} = \frac{100}{\left[100\left(1 - \frac{G_p}{G_o}\right)\right]} \qquad (12.9)$$

Les éléments de l'équipement composant une installation d'osmose inverse sont figurés sur la figure 12.4. Le fonctionnement d'une telle installation peut se faire de trois manières : en discontinu, en continu à recyclage, en continu.

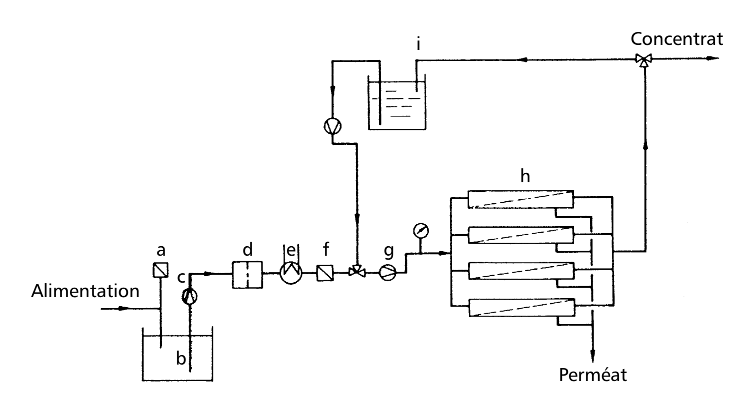


Figure 12.4 – Installation d'osmose inverse à fonctionnement en parallèle : a) chlorination; b) récipient d'alimentation; c) pompe; d) préfiltre; e) échangeur de chaleur; f) contrôle du pH; g) pompe haute pression; h) modules d'osmose inverse; i) solution de rinçage.

Lorsque les débits à traiter exigent la mise en œuvre de plusieurs modules, ceux-ci peuvent être alimentés en parallèle, en série-rejet ou en série-production.

12.5 Dialyse

C'est le phénomène de diffusion qui est à la base de cette méthode, le transfert de soluté ayant lieu sous l'action d'un gradient de concentration entre les deux faces de la membrane. La séparation est liée à la grosseur des particules par rapport aux pores, car la membrane est perméable à certaines petites molécules et imperméable aux macromolécules et aux particules colloïdales.

Les appareils sont très simples dans leur principe puisque, conformément à la règle générale, on fait circuler une solution le long d'une membrane microporeuse symétrique. Durant le trajet, une partie du solvant et des petites molécules traverse la membrane pour fournir le *perméat*, tandis que le reste de solvant et des autres molécules – notamment les plus grosses – fournissent le *concentrat*.

La force motrice n'étant pas très grande, le processus est lent et on a intérêt à augmenter le rapport surface membrane/volume à dialyser.

Pour traiter des débits plus élevés, on a également cherché accroître la vitesse de traversée à travers la membrane. On y a réussi grâce à l'ultrafiltration qui utilise la force fournie par une différence de pression, grandeur sur laquelle on peut jouer beaucoup plus et qui s'ajoute à la différence de concentration.

La dialyse, très utilisée en biochimie et en biologie (par exemple, le rein artificiel), trouve un emploi très limité en chimie.

12.6 Électrodialyse

Il s'agit d'un procédé électrochimique qui permet d'extraire les ions contenus dans une solution par migration à travers des membranes sélectives, sous l'influence d'un champ électrique.

Une cellule d'électrodialyse (figure 12.5) est constituée par une membrane cationique délimitant deux compartiments entre deux membranes anioniques. Dans l'un des compartiments circule la solution à appauvrir, dans l'autre la solution à enrichir.

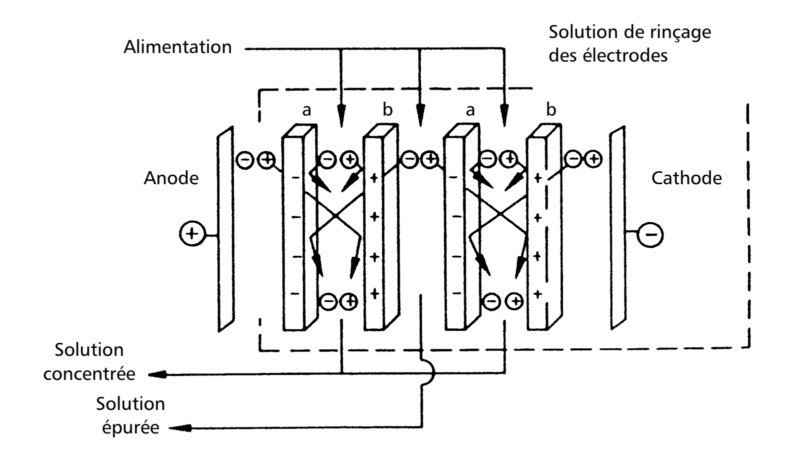


Figure 12.5 – Schéma de principe de l'électrodialyse :
a) membrane perméable aux anions; b) membrane perméable aux cations.

Les membranes anioniques ne se laissent traverser que par les anions, tandis que les membranes cationiques permettent uniquement le passage des cations. les unes et les autres sont théoriquement imperméables aux liquides.

Les cations migrent dans le sens du courant électrique, de l'anode vers la cathode. Ils peuvent de ce fait sortir du compartiment 1 en traversant une membrane cationique et sont retenus dans le compartiment 2, car ils trouvent sur leur chemin une membrane anionique.

Le compartiment 1 s'appauvrit en électrolyte dissou. On le nomme compartiment de dessalement, ou de dilution. Le compartiment 2 s'enrichit en électrolyte dissou et on l'appelle compartiment de concentration. L'ensemble de ces deux compartiments constitue une cellule d'électrodialyse. Un électrodialyseur comporte l'empilement d'un grand nombre de cellules, généralement plusieurs centaines. Les compartiments sont alimentés en série par le courant électrique, en parallèle par deux circuits hydrauliques, circuit dilué pour les compartiments 1, circuit concentré pour les compartiments 2. Aux deux extrémités du dispositif se trouvent des électrodes d'alimentation en courant électrique continu.

L'électrolyte des compartiments d'électrode circule dans un troisième circuit hydraulique.

Le transfert de masse en électrodialyse rest décrit par la formule :

$$J_n = z_n C_n \mu_n (\Delta U/\delta) \quad (12.10)$$

dans laquelle :
- z est la valence chimique ;
- μ la mobilité de l'ion (en $m^2/s \cdot V$) ;
- C la concentration (en kg/m^3) ;
- ΔU la différence de potentiel électrique (en V) ;
- δ l'épaisseur de la membrane (en m).

L'électrodialyse permet :
– de séparer certains ions d'une solution ;
– de concentrer une solution.

L'électro-électrodialyse couple les effets de l'électrolyse et de l'électrodialyse (anodique ou cathodique) entre deux électrodes.

Deux compartiments, l'un anodique, l'autre cathodique, sont ainsi délimités. Le compartiment anodique est limité par une anode et la membrane, le compartiment cathodique est limité par la membrane et une cathode.

Le choix du type de membrane est effectué en fonction des éléments que l'on désire faire passer d'un compartiment à l'autre.

Au phénomène d'électrodialyse (filtration sélective des anions et des cations) s'ajoutent les réactions aux électrodes : oxydation à l'anode et réduction à la cathode. L'anode est en plomb, elle s'oxyde en cours d'opération et devient une anode inattaquable Pb/PbO qui tient dans l'acide à toute concentration. Il est nécessaire, d'une opération à l'autre, d'éviter de détruire la couche d'oxydes formés.

12.7 Perméation gazeuse et pervaporation

Lorsque les deux phases séparées par la membrane sont gazeuses, la séparation a lieu par *perméation de gaz*, tandis que si le mélange amont est liquide, et se retrouve en aval sous forme gazeuse, le processus s'accompagne d'un changement d'état : il est appelé *pervaporation*.

12.7.1 Séparation des gaz

D'après la nature et la structure de la membrane, il existe deux techniques de séparation :

– *Pérméation gazeuse*. Sous l'action d'une différence de pression, les gaz diffusent sélectivement à travers la membrane par un mécanisme de solubilisation – diffusion. Il est ainsi possible, par exemple, d'obtenir un air enrichi en oxygène.
– *Diffusion gazeuse*. La séparation est fondée sur la différence de vitesse de transfert des gaz. Une différence de pression de part et de l'autre de la membrane assure le passage du mélange de gaz.

Le principe de fonctionnement d'une séparation de gaz par membrane, qui est plus un procédé de fractionnement que de séparation complète, est extrêment simple. Le flux d'alimentation, tangentiel à la surface de la membrane, est partagé en deux courants de compositions différentes :

– le flux BP (basse pression) qui traverse la membrane, dit aussi *perméat* ou *flux perméé* ;
– le flux HP (haute pression) qui longe la membrane, dit aussi *rétentat* ou *flux non perméé.*

Les principales caractéristiques d'une membrane sont :

– la *perméabilité*, qui traduit la capacité du flux à traverser la membrane ;
– la *sélectivité*, qui caractérise le passage préférentiel d'un constituant par rapport à un autre ; elle mesure la capacité d'une membrane à séparer deux gaz et est définie par le rapport de leur perméabilité ;
– les *propriétés chimiques* et *mécaniques* de la membrane.

Le flux volumique de gaz perméat J_n (en m/s)(molécules d'espèce n) se détermine avec la relation :

$$J_n = D_n \Sigma_n \frac{(P_1 - P_2)}{\delta} = A_n \frac{(P_1 - P_2)}{\delta} \qquad (12.11)$$

avec :

• $A_n = D_n \Sigma_n$ la perméabilite de la membrane à l'espèce n (en m/s · Pa ou $m^3/m^2s \cdot Pa$) ;

- P_1, P_2 les pressions en amont, respectivement en aval de la membrane (en Pa) ;
- D_n le coefficient de diffusion du constituant n (en m^2/s) ;
- Σ_n la solubilité du constituant n dans la membrane (en $kg/m^3 \cdot Pa$) ;
- δ l'épaisseur de la membrane (en m).

Le choix d'une membrane destinée à une perméation s'avère délicat, car on doit souvent faire un compromis. Une bonne perméabilité s'accompagne en effet généralement d'une sélectivité moins élevée. De plus, il faut souligner la difficulté à prévoir correctement la perméabilité des gaz dans les membranes, des valeurs expérimentales seront donc nécessaires. À noter également les différences importantes de perméabilité d'une membrane donnée, pour différents gaz.

Dans la perméation gazeuse, afin d'assurer une bonne résistance mécanique et une perméabilité élevée, on utilise les membranes composites ou asymétriques ; les modules, assemblés généralement sur plusieurs étages, sont du type à spirales ou à fibres creuses.

Les principales applications des membranes dans la séparation des gaz sont :

- la récupération de l'hydrogène ; applicable à un nombre de processus de l'industrie chimique dont, parmi les plus fréquents, on peut citer :
  - dans la synthèse d'un gaz (par exemple le méthane), le contrôle et l'ajustement du rapport H_2/CO,
  - les purges des réacteurs de certains processus d'hydrotraitement,
  - la synthèse de l'ammoniac ;
- l'enrichissement partiel de l'air en oxygène (jusqu'à 40 %) pour les services hospitaliers ;
- la séparation oxygène/azote, dans le but d'une production d'azote d'inertage ;
- la récupération du dioxyde de carbone dans l'exploitation des gisements pétroliers ;
- l'extraction de l'hélium à partir de certains gaz naturels ;
- la purification et/ou la déshydratation du gaz naturel.

12.7.2 Pervaporation

La *pervaporation* est un procédé de séparation de mélanges liquides qui met à profit le transfert sélectif de matière à travers une membrane dense.

Ce procédé consiste donc en une vaporisation partielle à travers une membrane, laquelle modifie l'équilibre liquide – vapeur en absorbant préférentiellement l'un ou l'autre des constituants du mélange à séparer.

Le processus de transfert est provoqué par une variation importante d'activité accompagnant le passage de la phase liquide à la phase gazeuse sous pression réduite par pompage et condensation des vapeurs sur une paroi froide. Mais, contrairement à la distillation, seule une faible partie de la charge subit ce changement d'état. Il en résulte que ce mode de séparation est plus économique en énergie que la distillation.

Piloté par une pression partielle différente à l'avant et à l'arrière d'une membrane, le mécanisme de diffusion permet d'obtenir le passage sélectif d'un composant; une évaporation se produit à travers la membrane, seules les vapeurs solubles dans la membrane (l'eau par exemple) pouvant transférer, la sélectivité est donc essentiellement due à la nature chimique de la membrane et à son pouvoir de solvatation.

Le besoin important en chaleur (non récupérable) limite les applications de ce procédé aux séparations où le constituant préférentiellement extrait est fortement dilué dans la solution.

Dans le cas de la pervaporation, le gradient d'activité à travers la membrane dépasse nettement le gradient de pression, ainsi que le flux du pervaporat, ou débit molaire par m^2 de membrane (mol/m$^2 \cdot$ s), qui peut s'exprimer avec la relation :

$$J_n = D_n C_n \frac{\mathrm{d}(\ln a_n)}{\mathrm{d}\delta} \tag{12.12}$$

dans laquelle l'activité s'exprime sous la forme :

$$a_n = \frac{p_v}{p^o}$$

et où :

- D_n est le coefficient de diffusion (en m^2/s) ;
- p_v la pression de vapeur (en mol/m $\cdot$ s^2) ;

- p° la pression de saturation (en mol/m · s^2) ;
- δ l'épaisseur de la membrane (en m).

Les applications de la pervaporation peuvent se grouper en quatre catégories :

– la récupération de l'eau à partir des liquides organiques; les exemples classiques sont la déshydratation de l'éthanol produit par fermentation et la déshydratation des produits organiques (purification de la dichloroéthylène);

– la récupération des substances organiques mélangées à l'eau; l'exemple le plus connu de pervaporation des solutions aqueuses est la désalcoolisation des boissons telles que la bière;

– la séparation des substances organiques; parmi les applications possibles on rappelle : la séparation benzène-hexane, pentene-pentane, isooctane-hexane, la séparation de divers xylènes;

– la perméation des vapeurs; les seules applications connues concernent la récupération des produits organiques des vapeurs chargées de solvant et certains traitements antipollution.

En industrie, les installations de pervaporation fonctionnent en continu. Le procédé (Figure 12.6) comprend classiquement plusieurs postes :

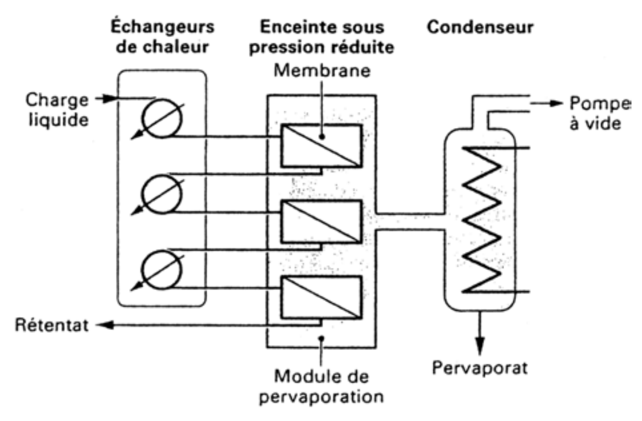


Figure 12.6 – Schéma de principe d'une installation de pervaporation.

stockage des liquides, chauffage des liquides, module de séparation (cœur du procédé) dans lequel se trouvent les membranes, condensation (pompes à vide, groupe froid).

Les différents modules nécessaires pour réaliser la séparation ne sont parcourus qu'une seule fois. Ils sont connectés en série, voire en parallèle pour des raisons de procédé en fin d'opération quand il ne reste plus que des traces de produit à extraire.

Les membranes de pervaporation sont des membranes organiques denses. Elles sont essentiellement de deux types : hydrophiles ou organophiles. Les modules membranaires sont à plaques planes avec des membranes qui permettent la déshydratation de substrats organiques ou bien au contraire la purification d'eau par élimination de polluants organiques.

13 • ÉVAPORATION

13.1 Généralités

13.1.1 Définition et applications

Le changement d'état d'un corps (matière), qui passe de la phase liquide à la phase gazeuse (vapeur) définit l'*évaporation*.

Généralement, on utilise le terme *vaporisation* quand le but de l'opération est la récupération du solvant et le terme *évaporation* quand il s'agit de séparer un solide ou d'élever sa concentration.

Il existe deux utilisations principales de l'évaporation. La première a pour objet la séparation d'une phase vapeur et d'une phase liquide (récupération ou élimination d'un solvant). La vaporisation du solvant provoque la concentration de la phase liquide résiduelle, mais en évitant la précipitation du ou des solutés présents dans la solution. En fin d'opération, on récupère ce que l'on appelle le *concentrat*.

La deuxième utilisation est l'élévation de la concentration d'un solide en solution. L'enrichissement de la phase liquide peut dépasser la limite de saturation et l'apparition d'une phase *solide cristallisée* est la conséquence de l'évaporation. Dans le cas des mélanges de soluté, la précipitation peut être sélective.

Le solvant vaporisé est le plus souvent de l'eau, ce qui explique que, par la suite, on parlera généralement d'eau évaporée (vapeur de vaporisation). Elle est utilisée dans :

– la concentration du chlore obtenu par électrolyse ;

– la fabrication des engrais (nitrates) ;

– l'élimination de l'eau dans la production de fibres artificielles;
– la concentration des jus de fruits et du lait;
– le dessalement de l'eau de mer ou des eaux saumâtres, ainsi que la production d'eau pure;
– la cristallisation du sucre;
– la fabrication de la pâte à papier;
– la dépollution des eaux résiduaires;
– la concentration des acides : sulfuriques, phosphorique, etc.;
– la concentration des bioproduits;
– l'industrie de l'alumine et hydrométallurgie.

13.1.2 Classification et modes d'opération des évaporateurs

Les évaporateurs pour installations de concentration peuvent être classés en deux grandes catégories, les évaporateurs *à chauffage direct* et les évaporateurs *à chauffage indirect*, selon que la source de chaleur se trouve ou non au contact de la solution que l'on veut concentrer. Dans le deuxième cas, la transmission est faite par l'intermédiaire d'une paroi conductrice à laquelle la chaleur est fournie par une flamme, une résistance électrique, un fluide caloporteur (*dowtherm*, sel fondu parfois) et souvent par la vapeur d'eau.

La *circulation naturelle* dans le rebouilleur est obtenue par vaporisation partielle du mélange alimentant l'échangeur. La baisse de densité moyenne provoque une diminution de la charge hydrostatique, et une mise en circulation du mélange dans l'échangeur. Ce système constitue ce que l'on appelle un rebouilleur *thermosiphon*.

Dans le cas où la *circulation naturelle* est insuffisante (k_s trop faible), on a recours à la *circulation forcée* au moyen d'une pompe centrifuge, qui est particulièrement indiquée dans le cas des solutions entartrantes et visqueuses ou lorsque la chute de température trop faible ne permet pas à l'évaporateur de fonctionner avec une capacité suffisante.

■ Appareils à chauffage par serpentins

À tubes ou enveloppes, avec ou sans agitateurs. La solution à concentrer se trouve en dehors des tubes; le chauffage se fait à la vapeur.

■ Appareils à surface d'échange tubulaire

À tubes horizontaux, obliques ou verticaux, à tubes courts, moyens ou longs, à circulation naturelle ou forcée, à film grimpant, descendant ou combiné.

Le liquide à concentrer passe à l'intérieur des tubes, tandis que le chauffage à la vapeur se fait à l'extérieur.

Parmi les faisceaux verticaux on distingue les *évaporateurs à grimpage* où la solution à concentrer est introduite par le bas et les *évaporateurs à film* (*flot*) *tombant* ou à *descendage*. L'alimentation en solution à concentrer, se fait par le haut des tubes (le séparateur *concentrat – vapeur* étant disposé en bas) et, de ce fait, ce type d'évaporateur n'exige pas une vitesse particulière de la vapeur pour provoquer un effet de grimpage dans le sens opposé à la gravitation.

Ces appareils, dont la contrainte majeure est la répartition homogène du débit de solution entre les tubes, conviennent notamment aux solutions concentrées. Une pompe est nécessaire pour transporter la solution lorsqu'on utilise un schéma à plusieurs passages.

Selon la longueur des tubes dans le faisceau, on distingue des évaporateurs à tubes courts, moyens ou longs.

Si la circulation forcée est sans conséquence sur la vitesse d'évaporation, elle permet de maintenir en suspension les solides cristallisés, et ce type d'évaporateurs est très bien adapté pour les opérations de cristallisation et particulièrement conseillé pour l'évaporation de solutions corrosives ou visqueuses. Une pompe centrifuge ou à hélices assure une vitesse de 1,5 à 3,5 m/s et, en même temps, améliore le coefficient d'échange de chaleur, diminuant ainsi la surface de chauffage.

■ Appareils à film ou à couche mince (autres que tubulaires)

À écoulement naturel, avec dispositif entretenant la turbulence, à système rotatif ou à plaques.

Dans les évaporateurs à *couche mince* le produit à traiter est introduit en tête de l'appareil et ruisselle par gravité, uniformément réparti sur la paroi intérieure par un système de distribution. Les pales d'un rotor l'étendent instantanément sur la surface de chauffe sous une forme de film mince et turbulent. Ces appareils sont utilisés pour les évaporations rapides de produits sensibles à la chaleur. Le temps de contact avec la paroi est relativement court, le gradient de température dans la couche mince est faible, et les transferts de chaleur sont excellents.

Appareils à plaques

Appareils à plaques sont identiques aux échangeurs de chaleur à plaques. Les passages (espaces) impairs entre les plaques sont reliés au canal de distribution du fluide de chauffage, tandis que les canaux pairs permettent à la solution à concentrer un passage ascendant/descendant, suivi par la décharge dans un collecteur au bas des plaques menant au séparateur.

Si l'on se rapporte au sens perpendiculaire aux plaques, les intervalles impairs servent à la condensation de la vapeur, alors que les pairs sont affectés à la circulation du liquide à évaporer. Le liquide peut circuler en flux grimpant ou descendant, ou seulement en flux descendant.

Appareils à détente étagée (flash)

Ces appareils sont utilisés spécialement dans la production d'eau distillée à partir de l'eau de mer. Leur principe consiste à produire de la vapeur par détente d'eau liquide préalablement chauffée, détente accompagnée d'une baisse de température du liquide, donc d'une diminution de son enthalpie, la chaleur ainsi dégagée permettant l'évaporation d'une certaine fraction du liquide.

Appareils à chauffage spécial

Par gaz chauds secs ou humides, par huiles, sels fondus, induction.

Dans le cas où il serait impossible d'utiliser la vapeur comme moyen de chauffage, on utilise comme fluide chauffant des composés organiques à faible pression de vapeur qui peuvent atteindre des températures de 400 °C sous des pressions proches de 10 bars.

Afin de chauffer les évaporateurs à 600 °C et plus sous faible pression, il est possible d'utiliser un mélange de sels fondus appelés *sels de trempe*.

Certains évaporateurs sont étudiés spécialement pour des solutions particulièrement visqueuses, qui forment de la mousse, ou qui sont délicates, afin que le temps de contact de la solution avec la surface chaude soit le plus court possible. La figure 13.1 donne la représentation schématique de quelques types d'évaporateurs.

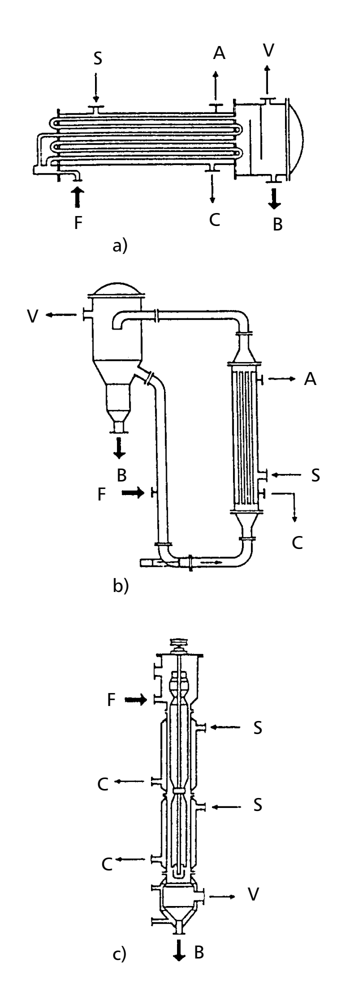


Figure 13.1 – Schémas simplifiés d'évaporateurs à simple effet : a) évaporateur à tubes horizontaux; b) évaporateur à circulation forcée; c) évaporateur à couche mince (film agité). A : évacuation des gaz; B : solution concentrée; C : décharge de la vapeur condensée; F : alimentation; S : vapeur de chauffage; V : vapeur d'évaporation.

Caractéristiques de fonctionnement des évaporateurs

On utilise en évaporation différentes grandeurs telles que la *capacité*, débit-poids de solvant évaporé qui s'exprime généralement en tonnes par heure (t/h), et l'*économie*, quotient du débit-poids de solvant évaporé par le débit-poids de fluide chauffant utilisé pour cette évaporation. La capacité d'un évaporateur est régie par le flux de chaleur fourni à la solution, qui est lui-même fonction de la surface d'échange, de la chute de température (différence entre la température du fluide de chauffe et celle de la solution en cours de concentration) et du coefficient total de transmission de chaleur k_s. La circulation de la solution sur la surface de chauffe peut être provoquée soit par les courants de convection engendrés par l'ébullition (circulation naturelle), soit par une pompe (circulation forcée). L'évaporation peut se faire *en discontinu* (alimentation de la charge en une seule fois au début et soutirage du concentrat en fin d'opération) ou *en continu* (alimentation et soutirage sans interruption dans ce cas).

13.1.3 Choix du type d'évaporateur

La sélection d'un type d'évaporateur pour une application spécifique dépend d'un certain nombre de facteurs dont les plus importants sont :
– le débit ou la capacité ;
– la viscosité de la solution diluée d'alimentation (début de l'opération) et l'accroissement de la viscosité en cours d'évaporation ;
– la nature du produit demandé (solide ou solution concentrée) ;
– la thermosensibilité du produit ;
– si la solution a tendance à entartrer les surfaces d'échange, c'est-à-dire des sels mauvais conducteurs de la chaleur qui réduisent l'efficacité de l'échange ;
– si la solution est traitée mousse ou non, car la quantité de liquide qui accompagne la vapeur peut être si importante qu'elle rend l'évaporateur inapte au service demandé ;
– si le chauffage direct peut être utilisé.

L'évaporateur à circulation forcée permet de résoudre pratiquement tous les cas difficiles et donne de bons résultats pour les solutions visqueuses,

les solutions incrustantes, les cristallisations de sels. Il est sans doute le seul à pouvoir s'appliquer à tous les cas. Son prix élevé et la consommation d'énergie des circulateurs font qu'on ne l'utilise qu'en dernier recours.

13.2 Facteurs principaux influençant l'évaporation

13.2.1 Concentration

La dissolution d'un solide mis en contact avec un liquide (*solvant*) donne un mélange liquide homogène appelé *solution*. Le solide dissous est le *soluté*. Pour exprimer la teneur en soluté dans la solution, on utilise la notion de *titre* (ou *fraction*) *massique* :

$$x = \frac{m_{soluté}}{m_{soluté} + m_{solv} + m_{imp}} \qquad (13.1)$$

mais également :

$$X = \frac{N_{soluté}}{N_{soluté} + N_{solv} + N_{imp}} \qquad (13.2)$$

avec m et N respectivement les masses et les nombres de moles.

Le coefficient global de transfert k_s et d'autant plus faible que la concentration à laquelle on travaille est plus forte. Pour une solution aqueuse donnée, k_s tombe par exemple de 2 200 à 900 W/m$^2 \cdot$ K, lorsque la concentration augmente de 5 à 60 % de solide sur le total. Il faut donc faire correspondre le k_s moyen obtenu à une concentration intermédiaire. En prenant la moyenne arithmétique on est général du bon côté !

13.2.2 Solubilité

Le solvant ne peut dissoudre plus d'une certaine quantité de solide. Une solution en équilibre avec du solide en excès est dite *saturée*. Pour une température donnée, il existe une concentration limite appelée *concentration*

de saturation (c'est-à-dire *la solubilité*), au-delà de laquelle la substance solide ne se dissout plus. Il est possible de représenter les variations de la solubilité par une courbe plane, la *courbe de solubilité*.

Lorsque la dissolution absorbe de la chaleur (le cas le plus fréquent), la solubilité augmente avec la température (solubilité *normale*). Si, au contraire, la dissolution est exothermique, la solubilité diminue lorsqu'on augmente la température (solubilité *inverse*).

13.2.3 Sensibilité à la température

Il arrive que certains produits, surtout d'origines organiques, soient décomposés s'ils sont soumis à une très haute température. L'évaporation de ce type de solutions doit se dérouler de manière que les conditions critiques (température, temps de séjour) de décomposition ne soient pas atteintes. Dans le cas d'une paroi d'évaporateur à une température assez élevée, on doit éviter un trop long temps de contact de la solution avec la paroi.

13.2.4 Viscosité

Si au début de l'évaporation les solutions sont diluées, il est possible que par concentration l'on ait affaire à des solutions qui atteignent une viscosité qui empêche leur écoulement. Il se pose deux problèmes :

– la séparation de la vapeur : on doit prévoir un agencement convenable du séparateur, mais pas nécessairement une augmentation de sa section ;
– l'homogénéité de la solution : afin d'éviter une *surconcentration* de produit sur la paroi chauffante. Dans ce cas, il faut recourir à des appareils à circulation forcée (ou évaporateur à film agité), où une pompe assure une vitesse de 1,5 à 3,5 m/s. Une telle installation a aussi l'avantage d'améliorer le coefficient d'échange de chaleur, diminuant de cette manière la surface de chauffage.

On peut diminuer la valeur de la viscosité des solutions par l'élévation de température, mais uniquement si elles ne sont pas sensibles à la température.

13.2.5 Écart de température

La *force motrice* ΔT de l'opération d'évaporation correspond à la différence entre la *température de chauffage* et la *température de la solution à l'ébullition*.

La température de chauffage, le plus souvent, est la température de la vapeur d'eau T_s à la pression disponible.

Dans les conditions d'équilibre d'un liquide et de la vapeur, la pression P et la température T sont liées par *l'équation de Clapeyron* :

$$\log P = a/T + b \qquad (13.3)$$

où a et b sont des constantes dépendant de la nature du corps étudié.

Cette pression est la *tension de vapeur* du liquide ; la température pour laquelle la tension de vapeur et la pression de la phase gazeuse sont égales est la *température d'ébullition*.

Cette température, variable dans la masse du liquide, est plus difficile à définir, sa variation étant fonction de la pression, de la nature du solvant et de la concentration du soluté ; ainsi dans le calcul de l'écart de température, on doit préciser si l'on travaille avec *l'écart de température corrigé* ou avec *l'écart de température apparent* qui ne tient pas compte de la modification du point d'ébullition de la solution.

L'importance de l'élévation du point d'ébullition est considérable pour les calculs de transfert de chaleur dans l'évaporateur, ainsi on verra par la suite l'influence de quelques facteurs sur la température d'ébullition du liquide.

■ Effet de la présence du soluté

Puisque la pression de la vapeur en équilibre avec une solution est inférieure à la pression de la vapeur en contact avec le solvant pur, la température d'ébullition s'accroît. La différence entre la température d'ébullition de la solution et la température du solvant pur porte le nom *d'élévation ébullioscopique* de température, notée $\Delta T_{eb}'$:

$$\Delta T_{eb}' = T_{eb,sol} - T_{eb,solv} \qquad (13.4)$$

Cette élévation est une caractéristique de la solution et peut se déterminer grâce à la concentration de celle-ci et la pression.

Négligeable pour beaucoup de substances organiques, elle devient importante dans le cas des électrolytes.

Elle est facilement mesurable en laboratoire et peut être calculée, en première approximation, par la *loi de Duhring* qui établit que la température à laquelle un liquide exerce une pression de vapeur donnée est une fonction linéaire de la température à laquelle un second liquide exerce la même pression de vapeur.

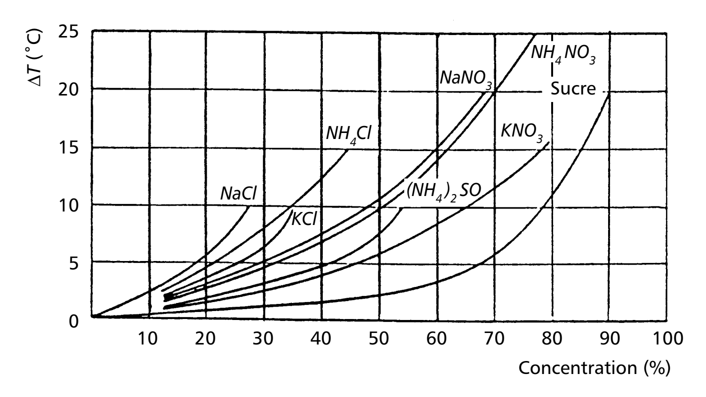


Figure 13.2 – Variation de la température d'ébullition en fonction de la concentration de la solution.

Quelques valeurs, en fonction de la concentration à la pression atmosphérique, sont représentées sur la figure 13.2.

■ Effet de la pression hydrostatique

Dans le cas des installations verticales d'évaporation (corps de chauffe surmonté d'une colonne) avec circulation naturelle, la température d'ébullition de la solution est influencée également par la hauteur de la colonne de solution à évaporer. L'élévation de la température d'ébullition due à la pression hydrostatique Δp de la colonne de solution porte le

nom *d'élévation hydrostatique* de température T_{eb}'' ; elle résulte du calcul de Δp donné par :

$$\Delta p = g z_m \rho \qquad (13.5)$$

avec z_m la hauteur moyenne de la colonne de solution (en m) ; ρ la densité de la solution (en kg/m^3).
Il est donc conseillé, dans le calcul des installations d'évaporation, de déterminer la température d'ébullition à la pression :

$$p_{ev}^{\star} = p_{ev} + \Delta p \qquad (13.6)$$

où p_{ev} est la pression dans l'évaporateur.

■ Effet de la perte de charge

Pour les installations à plusieurs étages, il est nécessaire de prendre en considération la diminution de température suite aux résistances hydrodynamiques linéaires et locales dues à l'écoulement de la solution dans l'installation. Cette perte de charge contribue à développer une pression supplémentaire sur la solution en ébullition et, de cette manière, une augmentation de sa température d'ébullition. Il en résulte une diminution de l'écart réel de température entre le fluide chauffé et le fluide chauffant qui, lui, n'est pas affecté par cette perte de charge. On considère cette diminution de température égale à ΔT_{eb}''' = 1 °C.

13.3 Transfert de chaleur

Afin de réaliser une évaporation donnée, dans des conditions opératoires imposées (pression de la vapeur de chauffage disponible, pression dans l'évaporateur), il est nécessaire de calculer la surface d'échange thermique que doit posséder l'évaporateur.
Les transferts de chaleur dans un évaporateur s'expriment par la relation commune à tout échangeur de chaleur :

$$Q = k_s S \Delta T = S \frac{\Delta T}{\dfrac{1}{\alpha_i} + \dfrac{\delta}{\lambda} + \dfrac{1}{\alpha_c}} \qquad (13.7)$$

Par exemple, pour un évaporateur à faisceau tubulaire de longueur L, la surface d'échange thermique sera :

$$S = \frac{Q}{k_s \Delta T} = \frac{\pi N(d_i + d_e)L}{2} \tag{13.8}$$

avec d_i, d_e les diamètres intérieur, respectivement extérieur du tube ; N le nombre de tubes; ΔT la différence de température entre le fluide chauffant et la solution à vaporiser; k_s le coefficient global d'échange thermique; α_i le coefficient partiel de transfert de chaleur par convection de la vapeur à la paroi métallique; λ/δ le coefficient partiel de transfert de chaleur par conduction à travers la paroi métallique; α_e le coefficient partiel de transfert de chaleur par convection de la paroi au fluide en ébullition.

Le calcul des surfaces de chauffage d'un évaporateur est délicat, car les corrélations donnant les coefficients de transfert sont établies pour la vaporisation de liquides purs et propres, alors que dans de nombreux cas, les solutions à évaporer contiennent des solutés en concentrations élevées. Pour les évaporateurs, et contrairement aux autres appareils échangeurs de chaleur, la surface de chauffe est définie comme celle au contact avec le liquide à vaporiser.

Établir une relation générale permettant de calculer le coefficient global de transfert thermique est un problème très complexe, ce coefficient dépendant d'un très grand nombre de variables :

– flux de chaleur (écart de température);
– chaleur latente de vaporisation;
– pression d'ébullition;
– densité de la vapeur du solvant;
– tension de surface.

Souvent il est donc nécessaire de faire appel à des données expérimentales. Le tableau 13.1 donne quelques valeurs en fonction du type d'évaporateur.

L'influence du facteur de potentialité ΔT sur k_s est montrée par la figure 13.3. La courbe figurée en tirets, pour les appareils à circulation ascendante, signifie un fonctionnement de type pulsatoire à des faibles valeurs de ΔT. Pour les évaporateurs à film descendant, on remarque une croissance de k_s à partir de $\Delta T = 20$ °C. L'écart de température a peu d'influence sur

Tableau 13.1 – Différentes valeurs de k_s pour différents types d'évaporateur.

Type d'évaporateur	k_s (en W/m² · K)
À tubes courts verticaux (circulation naturelle)	de 1 100 à 2 800
À tubes horizontaux (circulation naturelle)	de 1 100 à 2 800
À longs tubes verticaux (circulation naturelle)	de 1 100 à 4 000
À longs tubes verticaux (circulation forcée)	de 2 300 à 11 000

Tableau 13.2 – Différentes valeurs de k_s pour différents modes d'opération.

Modes d'opération	k_s (en W/m² · K)
Circulation naturelle, solutions visqueuses	de 350 à 900
Circulation naturelle, solutions mobiles	de 600 à 1 800
Circulation forcée	de 900 à 2 900

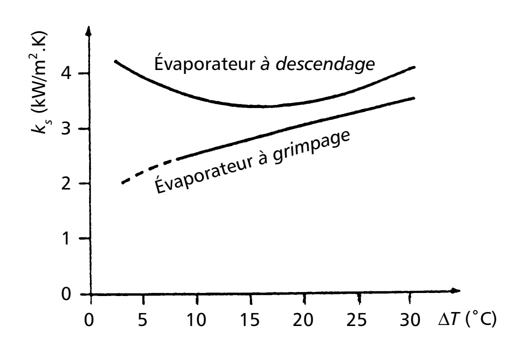


Figure 13.3 – Variation du coefficient de transmission thermique en fonction de l'écart de température.

l'évaporateur à circulation forcée. La viscosité et la température d'ébullition augmentent le coefficient de transfert thermique.

Différentes expérimentations ont montré (figure 13.4) que les tubes inclinés présentent des valeurs de k_s beaucoup plus élevées par rapport aux tubes verticaux.

De même, le coefficient k_s est plus important dans les évaporateurs à circulation que dans les évaporateurs submergés (figure 13.5).

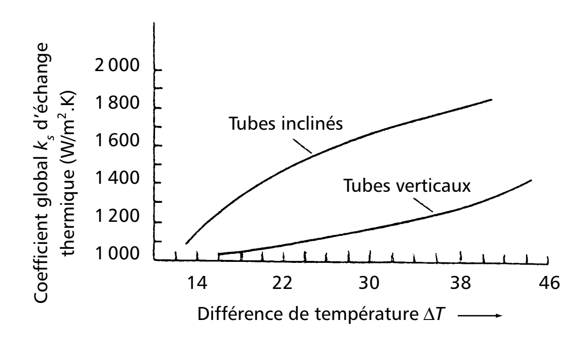


Figure 13.4 – Variation du coefficient global de transfert thermique dans les tubes verticaux et inclinés.

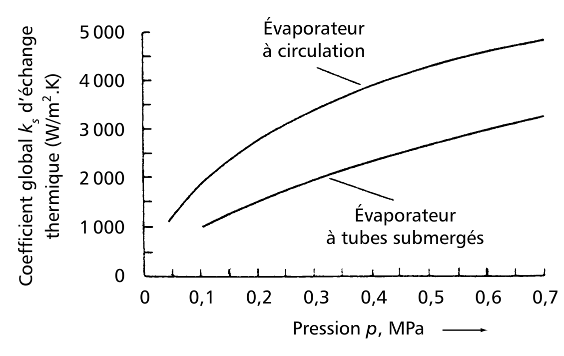


Figure 13.5 – Variation du coefficient global de transfert thermique dans les évaporateurs à circulation, respectivement submergés.

13.4 Étude thermique de l'évaporation

Le flux de chaleur nécessaire à la concentration d'une solution par évaporation résulte assez facilement du bilan de matière et du bilan thermique de l'opération (figure 13.6).

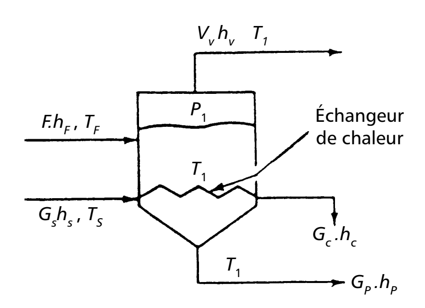


Figure 13.6 – Schéma symbolique du bilan thermique.

13.4.1 Bilan de matière

L'équation du bilan de matière (en masse) pour un évaporateur est relativement simple à établir puisque le débit de la solution d'alimentation est égal à :

$$F_1 = F_2 + W \qquad (13.9)$$

ou, en considérant uniquement le solide dissous :

$$F_1C_1 = F_2C_2 \qquad (13.10)$$

On aboutit à :

$$W = F_1[1 - (C_2/C_1)] \qquad (13.11)$$

qui est l'expression du débit massique de solvant à évaporer pour élever le titre massique de C_1 à C_2, et dans laquelle F est le débit d'alimentation de la solution (en kg/s), W est le débit masse d'eau (solvant) à éliminer par évaporation ; C la concentration (% en masse).

Remarque

La concentration de la solution peut notamment s'exprimer, par :
– le pourcentage en masse du soluté par rapport à la solution,
– la fraction molaire qui exprime le rapport du nombre de moles du soluté au nombre de moles de la solution,
– le rapport de la masse du solvant (par exemple l'eau) à la masse du soluté.

13.4.2 Bilan de chaleur

Un bilan thermique offre la possibilité de calculer la quantité de chaleur nécessaire pour effectuer une évaporation donnée.

La chaleur introduite dans l'évaporateur est composée de celle qui est apportée par la solution à traiter et par la vapeur de chauffage ; la chaleur évacuée comprend celle qui est emportée respectivement par la vapeur d'évaporation, par la solution concentrée, par le condensat, ainsi que par la chaleur cédée dans le milieu ambiant.

En supposant qu'il n'y a pas de pertes de chaleur dans le milieu ambiant par convection ou rayonnement, l'équation de bilan thermique ayant comme contour l'évaporateur se présente sous la forme :

$$Fh_F + G_s h_s = G_P h_P + V_v h_v + G_c h_c \tag{13.11}$$

Si l'apport thermique de la vapeur est uniquement l'enthalpie de vaporisation, alors :

$$q_v = h_s - h_c \tag{13.12}$$

et l'équation (13.11), en tenant compte que $G_s = G_c$, devient :

$$G_s q_v + Fh_F = V_v h_v + G_P h_P \tag{13.13}$$

d'où :

$$G_s = \frac{V_v h_v + G_p h_p + Fh_F}{q_v} \tag{13.14}$$

relation qui donne le débit masse de vapeur de chauffage nécessaire pour effectuer une certaine opération d'évaporation.

Dès lors, la valeur du flux thermique apporté par la vapeur de chauffage sera :

$$Q = G_s q_v = V_v h_v + G_P h_P - F h_F \quad (13.15)$$

ou encore, puisque $G_P = F - V_v$:

$$Q = V_v(h_v - h_P) + F(h_P - h_F) \quad (13.16)$$

Dans les relations précédentes, G_P est le débit masse de produit concentré à la sortie de l'évaporateur, qui est aussi égal à F_2 ; V_v est le débit masse de vapeur produite par l'évaporation, qui est aussi égale avec le débit W quand il s'agit d'une évaporation simple ; h_s et h_c sont les enthalpies de la vapeur de chauffage, respectivement du condensat, h_F et h_P les enthalpies des solutions à l'entrée, respectivement à la sortie de l'évaporateur. h_v est l'enthalpie de la vapeur d'évaporation, q_v la chaleur latente de condensation de la vapeur de chauffage à la température de saturation.

Remarque

Les enthalpies utilisées dans les formules se déterminent, dans la phase vapeur, à partir de la température de saturation de la vapeur à la pression considérée, en fixant la température de référence à 0 °C.

La quantité de chaleur à transmettre dans l'appareil, afin de réaliser l'évaporation du solvant, peut se décomposer comme suit :

$$Q = Q_{ch} + Q_{ev} + Q_p \quad (13.17)$$

expression dans laquelle :

1. Q_{ch} est la quantité de chaleur nécessaire à porter le débit de solution d'alimentation à sa température d'ébullition. Elle est donnée par la relation :

$$Q_{ch} = F_1 c_{sol}(T_{eb} - T_1) \quad (13.18)$$

Si la température de la solution initiale $T_1 > T_{eb}$, alors Q_{ch} a le signe –, et la quantité de chaleur dans l'évaporateur diminue grâce à l'évaporation d'une partie du solvant par le refroidissement de la solution initiale, donc :

$$Q_{aev} = F_1 c_{sol}(T_1 - T_{eb}) \quad (13.19)$$

et Q_{aev} porte le nom de *chaleur d'autoévaporation*.

2. Q_{ev} est la quantité de chaleur nécessaire pour l'évaporation du solvant (eau) à la température d'ébullition considérée, et s'exprime par :

$$Q_{ev} = V_v(h_v - c_{so}T_{eb}) = V_v q_w \tag{13.20}$$

où q_w est chaleur latente de vaporisation du solvant (eau) à la température d'ébullition du liquide concentré ; T_{eb} la température de la vapeur d'évaporation et de la solution sortante.

Remarque

Avec approximation on peut considérer que la vapeur d'évaporation est saturée et que l'enthalpie d'évaporation sera la même que celle du solvant pur (eau).

3. Q_p est la quantité de chaleur par pertes diverses (purges, rayonnement) ; on peut l'écrire sous la forme :

$$Q_p = \alpha S(T_{is} - T_{amb}) \tag{13.21}$$

avec $\alpha = \alpha_r + \alpha_c$ le coefficient de transfert de chaleur par rayonnement et convection et où T_{is} est la température de la surface extérieure de l'isolation ; T_{amb} est la température du milieu ambiant.
Souvent, on exprime Q_p comme un pourcentage (entre 3 et 5 %) de la somme $(Q_{ch} + Q_{ev})$.
En tenant compte du titre de la vapeur de chauffage, la consommation de vapeur (ou débit de vapeur) de chauffage dans un évaporateur est donnée par la formule :

$$G_s = \frac{Q}{(h_s - h_c)x} = \frac{Q_{ch} + Q_{ev} + Q_p}{q_v x} \tag{13.22}$$

avec x le titre de la vapeur de chauffage.
Dans le cas d'une installation d'évaporation en discontinu (ou à action périodique), le calcul du temps de chauffage de la solution jusqu'à la température d'ébullition se fait sur la base des équations différentielles d'échange de chaleur et du bilan thermique (on néglige les pertes de chaleur dans le milieu ambiant) :

$$t_{ch} = \frac{G_{sol}c_{sol}}{k_s S}\ln\left(\frac{T_s - T_1}{T_s - T_2}\right) \tag{13.23}$$

où T_1 et T_2 sont les températures de la solution à son admission dans l'appareil, respectivement à la sortie.

Indifféremment du type d'appareil utilisé (à niveau variable ou à niveau constant), la durée d'une opération d'évaporation se détermine à partir de l'équation d'échange de chaleur :

$$\mathrm{d}Q = k_s S\,(T_s - T_{sol})\mathrm{d}t \qquad (13.24)$$

d'où, on tire :

$$t = \frac{1}{S}\int \frac{dQ}{k_s(T_s - T_{sol})} \qquad (13.25)$$

En connaissant la variation de Q, k_s et T_{sol} avec la concentration de la solution, il est possible, par intégration graphique, de trouver la durée du processus d'évaporation.

La chaleur spécifique des solutions peut s'exprimer par la relation suivante :

$$c_{p,\,sol} = c_{p,1}\gamma_1 + c_{p,2}\gamma_2 + \ldots + c_{p,\mathrm{i}}\gamma_\mathrm{i} \qquad (13.26)$$

Dans le cas d'un système biconstituant dilué (eau + produit) ayant une concentration $\gamma < 0,2$, on utilise la relation approximative :

$$c_{sol} = c_{p,\,w}(1-\gamma) = 4\,180(1-\gamma) \qquad (13.27)$$

Si $\gamma > 0,2$ le calcul se fait avec :

$$c_{sol} = 4\,180(1-\gamma) + c_{p,\,anh}\gamma \qquad (13.28)$$

où γ est la fraction massique du composant dissous.

Les données manquent souvent pour la détermination de l'enthalpie de concentration et de cristallisation. Les valeurs les plus exactes peuvent être obtenues par utilisation de diagrammes de chaleur totale en fonction de la concentration, appelés *diagrammes de Merkel*. Ces diagrammes se limitent à quelques produits usuels.

13.5 Méthodes diminuant la consommation d'énergie

L'opération d'évaporation est coûteuse. D'habitude, on utilise comme moyen de chauffage la vapeur d'eau pour faire évaporer un solvant qui, dans la plupart des cas, est encore de l'eau. On produit avec de la vapeur une autre masse de vapeur, de sorte que le moyen le plus simple pour rendre l'opération économique est de réutiliser la vapeur produite. On peut y parvenir de deux façons :

– par le système à *effet multiple* (ou *multiples effets*) ;

– par le système à *compression* ;

En théorie on peut disposer d'un nombre illimité d'évaporateurs dans une installation à effet multiple, mais pratiquement le nombre d'appareils est dicté par la pression initiale de la vapeur de chauffage, la température d'ébullition de la solution sous la pression choisie et des considérations techniques propres aux évaporateurs. Il s'ensuit que c'est uniquement le circuit de vapeur qui permet de déterminer le nombre d'effets d'une installation d'évaporation.

13.5.1 Évaporation à multiples effets

Les vapeurs de solvant produites au cours de l'évaporation peuvent être condensées soit dans un condenseur ordinaire, soit, lorsqu'il s'agit de vapeur d'eau, dans la chambre de chauffage d'un autre évaporateur, afin d'utiliser leur chaleur sensible, dans un but d'économie, pour concentrer la solution sous une pression et à une température inférieures. On peut ainsi réaliser l'évaporation dite *à multiples effets*, par opposition à l'évaporation *à simple effet*, que l'on met en œuvre grâce à des caisses d'évaporation disposées en série, avec diminution graduelle, d'un appareil à l'autre, des températures et des pressions, l'alimentation en solution se faisant généralement dans le premier condenseur, et le soutirage du concentrat, dans le dernier. La vapeur du réseau sert à chauffer l'évaporateur 1 et la vapeur sortant du dernier évaporateur est condensée dans un condenseur.

La différence active (utile) de température disponible pour ce type d'installation peut se calculer si l'on connaît la température de la vapeur de

chauffage T_s et la température de la vapeur d'évaporation dans le dernier effet T_{v2i}, ainsi que les diminutions de température de chaque étage. On peut écrire :

$$\Delta T = T_s - T_{v2i} - (\Sigma T_{eb}' + \Sigma T_{eb}'' + \Sigma T_{eb}''') \tag{13.29}$$

Afin de réaliser une installation d'évaporation avec des appareils identiques dont la surface d'échange thermique soit minimale, il est nécessaire que

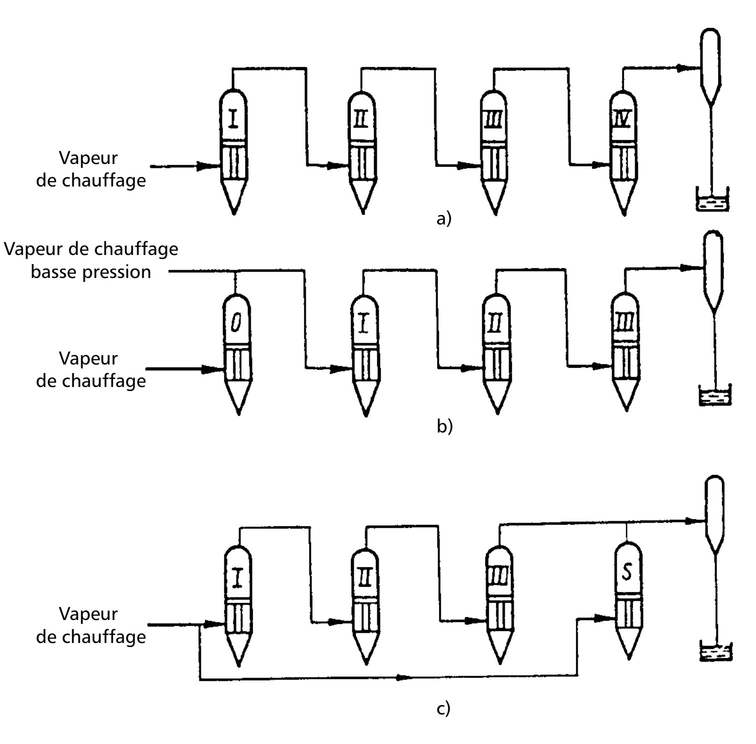


Figure 13.7 – Classification des installations d'évaporation selon le mode d'alimentation en vapeur de chauffage : a) sans corps zéro; b) avec corps zéro; c) avec corps supplémentaire.

la différence active de température soit divisée de manière égale entre les effets et que les puissances thermiques soient proportionnelles aux coefficients globaux d'échange de chaleur. On a donc :

$$\Delta T_{u1} = \Delta T_{u2} \dots = \Delta T_{un} \quad \text{et} \quad Q_n/Q_1 = k_n/k_1 \tag{13.30}$$

Les installations de vaporisation à plusieurs effets se classifient selon le mode d'alimentation en vapeur de chauffage (figure 13.7) ou selon les schémas de circulation possibles de la solution à évaporer (figure 13.8).

D'après le schéma d'alimentation en vapeur de chauffage, on distingue :

– l'installation *d'évaporation simple*, dans laquelle tout le débit de chauffage entre dans le premier corps de l'installation;
– l'installation *d'évaporation avec corps zéro*, dans laquelle on utilise de la vapeur à différentes pressions. Le corps zéro joue le rôle d'un réducteur qui livre de la vapeur supplémentaire dans le cas d'une quantité insuffisante;
– l'installation *d'évaporation avec corps supplémentaire*, dans laquelle la vapeur de chauffage est introduite en parallèle en deux corps, par exemple le premier et le supplémentaire qui est situé immédiatement après le dernier corps principal.

Selon la circulation de la solution on observe :

– L'*alimentation en série* (ou *à courants parallèles*). Ce mode d'alimentation est le plus répandu et consiste à introduire la solution au premier effet et à alimenter les suivants à partir du précédent. La solution concentrée est recueillie au dernier effet. L'avantage de ce système consiste dans le fait que la solution circule en parallèle et dans le même sens que la vapeur, la circulation étant due à la différence de pression entre les effets. L'inconvénient de ce type de circulation est la nécessité de préchauffer la solution à la température du premier effet. Il résulte une augmentation de la consommation de vapeur par rapport à d'autres schémas d'alimentation pour une évaporation donnée.
– L'*alimentation en série à contre-courant*. L'introduction de la solution à évaporer a lieu au dernier effet pour la faire avancer d'un effet à l'autre à l'aide de pompes. L'extraction du produit concentré se fait au premier effet. On utilise ce type d'alimentation lorsque la solution est visqueuse et que l'on souhaite avoir la solution la plus concentrée au point le plus chaud.

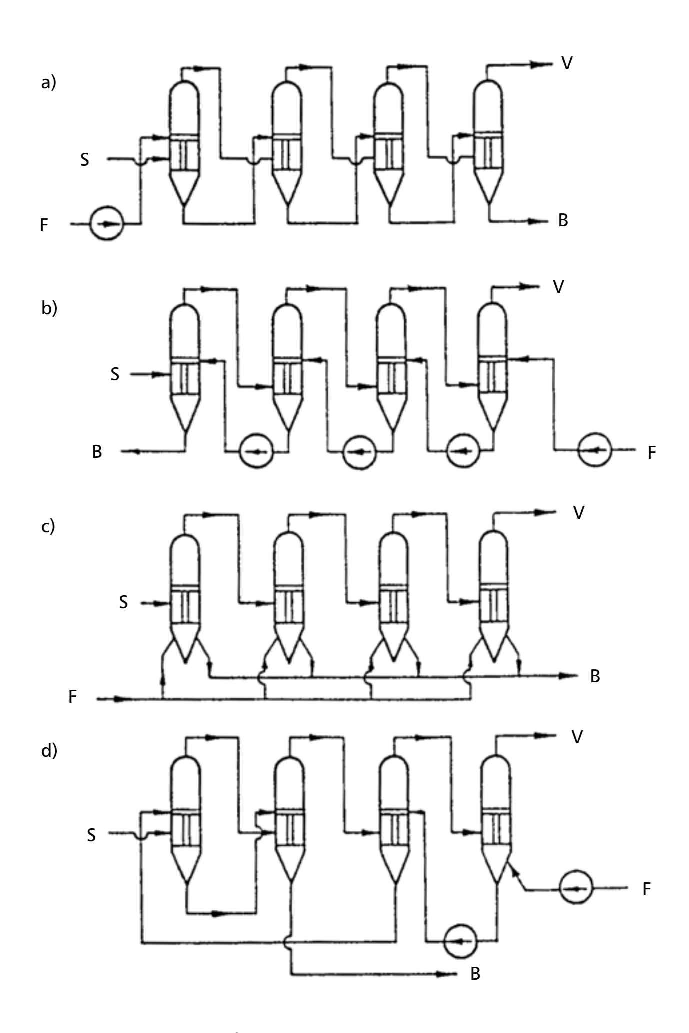


Figure 13.8 – Classification des installations d'évaporation selon la circulation de la solution à vaporiser : a) circulation à équicourant; b) à contre-courant; c) en parallèle; d) à courant mixte.

– L'*alimentation en parallèle*. C'est une méthode employée pour la concentration simultanée de différents produits. Chaque évaporateur est alimenté séparément à un débit suffisant pour compenser l'évaporation et l'extraction.
– La combinaison des différents types de circulation étudiés précédemment.

Le choix d'une méthode se fait en fonction de différents facteurs :
– la température d'alimentation,
– la température de la solution concentrée,
– la viscosité des solutions,
– la sensibilité à la température et au temps de séjour,
– l'élévation de la température d'ébullition avec la concentration.

13.5.2 Système à compression

La compression à vapeur consiste à récupérer la chaleur de condensation avec un apport d'énergie sous forme mécanique. La compression d'une vapeur implique un travail qui est transformé intégralement en chaleur, avec comme effet, d'une part, d'élever la température de saturation de la vapeur, et d'autre part, d'accroître la température et par suite l'enthalpie de la vapeur. Le compresseur aspire la vapeur produite dans la chaudière et en élève la température par compression au-dessus de la température régnant dans celle-ci; la chambre peut donc servir de condenseur à la vapeur comprimée, qui cède ainsi à l'eau les calories de condensation qui sont réutilisées dans un nouveau cycle. L'énergie fournie au compresseur ne représente que la différence d'enthalpie de la vapeur d'évaporation et de la vapeur comprimée, ce qui rend le système très économique.

Pour des installations de petite capacité, la compression est faite par un compresseur rotatif du type Roots (figure 13.9) tandis que les installations plus importantes sont équipées d'un ensemble pompe à vide et à vapeur, pompe à anneau liquide.

Autres méthodes diminuant la consommation d'énergie :
– le *préchauffage* des solutions,
– l'*éjectocompression* (*cf.* figure 13.10) quand les débits traités sont importants, et que l'économie de l'opération dépend donc essentiellement de la récupération de chaleur. L'emploi d'un éjecteur à vapeur entre

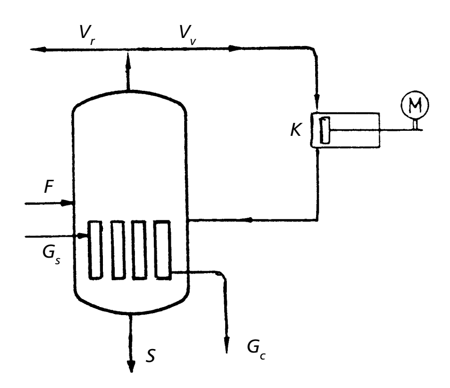


Figure 13.9 – Évaporateur à simple effet à éjectocompression (F : alimentation, K : compresseur mécanique, G_s : vapeur de chauffage, S : solution concentrée, V_v : vapeur d'ébullition, V_r : vapeur résiduaire).

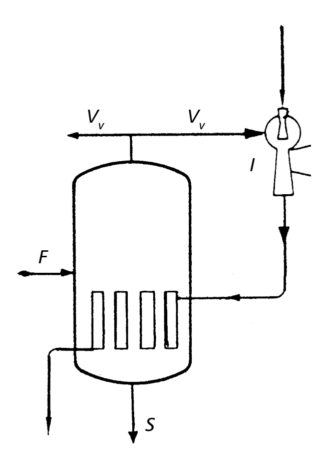


Figure 13.10 – Évaporateur à simple effet à compression mécanique (F : alimentation, S : solution concentrée, V_v : vapeur d'ébullition).

l'évaporateur et le condenseur (*booster*) constitue un moyen pour réduire la température d'évaporation,
– la *thermocompression* (pompes à chaleur), avec un cycle auxiliaire fermé permettant de réaliser l'évaporation à très basses températures (20 °C et moins) à l'aide d'une machine frigorifique utilisant l'ammoniac ou un fréon comme fluide thermique,
– la *récupération* de la chaleur des condensats.

13.6 Dispositifs annexes à l'évaporateur

13.6.1 Condenseur

Les buées sortent de l'évaporateur à une température très voisine de la température d'ébullition. Elles occupent un très grand volume, surtout lorsqu'on travaille à pression réduite. Par suite de la condensation, il se produit donc une réduction considérable de volume (un litre de condensat pour 12 000 à 15 000 litres de buées), ce qui facilite leur évacuation. Il est bien entendu que l'air et les autres gaz non condensables entraînés avec les buées, ne peuvent pas être condensés. Pour condenser les vapeurs, il faut leur enlever la chaleur introduite au préalable pour les produire.

La condensation des vapeurs d'évaporation peut se faire dans :
– un condenseur à surface;
– un condenseur à contact direct (ou à mélange).

Dans le condenseur à surface, l'échange thermique se fait à travers une paroi. Ces appareils coûtent plus cher et leur consommation en eau est plus importante. Par conséquent, leur utilisation est limitée au cas où la condensation à contact direct n'est pas possible. On doit éviter le mélange du condensat avec l'eau de refroidissement.

Le condenseur à mélange est surtout utilisé pour condenser de la vapeur d'eau, ou une autre vapeur facilement séparable de l'eau. Suivant la façon d'évacuation des fluides, on distingue :
– les condensateurs humides, dans lesquels la sortie du liquide et du gaz se pratique par la même conduite;

– les condensateurs secs, où l'évacuation des deux phases se fait au moyen de deux conduites.

Le condenseur à contact direct le plus courant est le condenseur *barométrique* (figure 13.11). Une hauteur de 10,4 m est exigée pour obtenir l'écoulement naturel. On peut évaluer la consommation en eau par une équation de bilan énergétique autour du condenseur. Si la hauteur disponible est insuffisante, la pompe à vide peut être installée en montage *semi-barométrique* ou montage *non barométrique*. Différentes solutions sont possibles en fonction de la hauteur disponible pour l'installation :

– avec réservoir intermédiaire et pompe d'extraction de l'eau ;

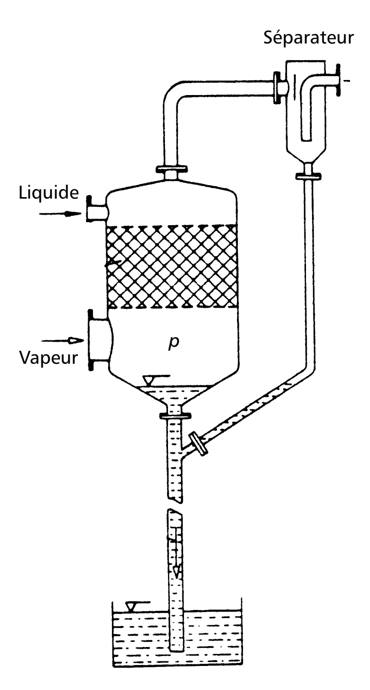


Figure 13.11 – Condenseur barométrique.

– avec réservoir intermédiaire, vanne à flotteur et pompe d'extraction de l'eau.

Dans un échangeur à surface, le débit en masse d'eau de réfrigération (en kilogrammes d'eau par kilogrammes de vapeur condensée) nécessaire à la condensation de la vapeur dans le dernier étage, s'obtient avec la formule :

$$G_w = \frac{V_v(h_v - h_c)}{c_{p,w}(T_2 - T_1)} \tag{13.31}$$

dans laquelle V_v est le débit masse de la vapeur d'évaporation (en kg/s), T_1 et T_2 – les températures de l'eau de refroidissement à l'entrée, respectivement à la sortie du condenseur, en supposant que le condensat quitte l'appareil d'échange thermique à la même température que l'eau de réfrigération.

Dans la condensation par injection d'eau froide dans la vapeur de condensation, le débit massique d'eau de réfrigération (en kilogrammes d'eau par kilogrammes de vapeur condensée) est donné par la relation :

$$G_w = \frac{V_v(h_v - c_{p,w}T_2)}{c_{p,w}(T_2 - T_1)} \tag{13.32}$$

où h_v représente l'enthalpie de la vapeur de vaporisation par unité de masse; T_1, T_2 les températures de l'eau à l'entrée et à la sortie, en supposant que le condensat quitte l'appareil d'échange thermique à la même température que l'eau de réfrigération.

Les gaz non condensables (air, CO_2, N_2) seront évacués à l'aide d'une pompe à vide ou d'un éjecteur à jet de vapeur. Un autre type de condenseur à contact direct est le condenseur barométrique à jet dans lequel la vitesse élevée d'un jet d'eau agit en tant que condenseur et assure également l'entraînement des gaz non condensables.

13.6.2 Séparation de gouttelettes

Les vapeurs provenant du liquide en ébullition sont plus ou moins chargées de particules liquides qu'il faut empêcher, dans la mesure du

possible, d'accéder au condenseur pour éviter son usure rapide. C'est le rôle du séparateur. On utilise très souvent pour cela des séparateurs centrifuges (cyclones, figure 13.12).

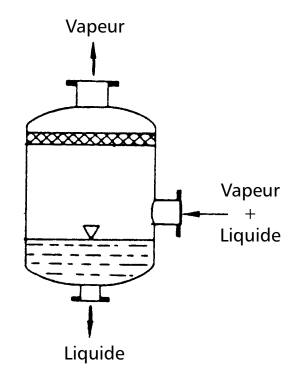


Figure 13.12 – Séparateur centrifuge pour différents types d'évaporateurs.

La vitesse des buées à la tubulure d'entrée des cyclones doit être telle que le produit *masse spécifique* (kg/m^3) par *vitesse au carré* (m/s)^2 soit égal ou supérieur à 300.

On détermine la section des séparateurs par la vitesse admissible de la vapeur dans la zone au-dessus de la surface de séparation. Cette vitesse doit être supérieure à la vitesse limite de chute de la plus petite gouttelette.

Elle est donnée par expression empirique :

$$w = C\left[\frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_v}\right]^{1/2} \qquad (13.33)$$

où la constante C (constante de Souders-Brown) varie de 0,03 à 0,105 m/s.

La vitesse de vapeur dans la tubulure d'entrée a une grande influence sur l'émission de gouttes.

L'expérience donne de bons résultats avec la relation :

$$w_{tub}/w > [5\,000 D\, \rho_v]^{1/2} \qquad (13.34)$$

avec D le diamètre du séparateur (en m).
La hauteur du séparateur au-dessus de la zone de séparation est généralement comprise entre D et 1,5 D, alors que la hauteur au-dessous du niveau de liquide dépend de la quantité de solution que l'on désire y maintenir. La qualité de la vapeur peut être améliorée par des dispositifs conçus pour agglomérer les particules liquides et favoriser leur chute en augmentant leur masse. La figure 13.13 montre le dispositif le plus courant, utilisé pour son efficacité et sa faible perte de charge : le *dévésiculeur à matelas* (fils métalliques tricotés de 0,1 à 0,15 m d'épaisseur).

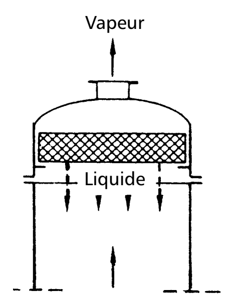


Figure 13.13 – Dispositifs de séparation de gouttes.

La vitesse se calcule avec les mêmes formules, mais la constante C = 0,1.
Le dévésiculeur doit être placé, dans la plupart des cas, au-dessus de la sortie de l'évaporateur. Les gouttes s'agglomèrent sur les fils et s'en détachent dès que la pesanteur compense les forces capillaires.

13.6.3 Évacuation des gaz incondensables

Cette évacuation ne pose de problèmes que lorsque le condenseur est sous vide. On groupe sous le terme *air* tous les gaz incondensables se

trouvant au sein de la vapeur. La quantité d'air à extraire est la somme de l'air dissous dans l'eau de condensation, de l'air se trouvant dans la vapeur de chauffage (s'il n'est pas purgé séparément), de l'air dissous dans la solution et de l'air entrant par les fuites.

On utilise pour l'évacuation des gaz incondensables des pompes ou des éjectairs pour extraction d'air. Parmi les pompes, plus économes en énergie mais assez coûteuses en entretien, on préfère les pompes à anneaux liquides. Les éjectairs, qui utilisent l'énergie de détente de la vapeur, sont utilisés pour les vides élevés. Il faut souligner que le vide n'est pas assuré par le dispositif d'extraction des gaz incondensables; celui-ci ne fait qu'extraire l'air sous le vide régnant dans le condenseur.

13.6.4 Phénomène de moussage

Il est admis qu'une solution contenant une impureté qui abaisse la pression de vapeur par rapport à celle du solvant pur a tendance à produire une *mousse* stable si l'on dégaze ou si l'on fait bouillir cette solution. L'évaporateur est donc l'appareil idéal pour provoquer la formation de mousses persistantes (moussage). Dans le processus d'évaporation, il est indispensable de veiller à ce que la vapeur séparée entraîne avec elle le moins de liquide possible. Si le liquide traité mousse, la vapeur séparée se présente sous forme de bulles discontinues enfermées dans une pellicule de liquide. Ces bulles, très légères, sont entraînées et la quantité de liquide qui accompagne ainsi la vapeur peut être si importante qu'elle rende l'évaporateur inapte au service demandé.

La mousse est détruite si la pellicule constituant l'enveloppe des bulles est soumise à une contrainte supérieure à sa limite élastique. Les moyens de combattre le phénomène de moussage peuvent être répartis en trois méthodes :

– mécanique : tout choc mécanique (brise-mousses, pulvérisation, arrosage, ondes soniques, effet de vitesse) appliqué à une bulle peut en provoquer la rupture si la contrainte qui en résulte est suffisante ;
– thermique : la surchauffe de la couche de mousse par un serpentin de vapeur, qui se trouve au-dessus du niveau de liquide, conduit à l'éclatement de la bulle

– chimique : l'utilisation des agents antimousse (produits tensioactifs), quand ils sont adaptés, peuvent avoir une action rapide et durable sur la production de mousse.

14 • CRISTALLISATION

14.1 Généralités

Au sens général du terme, la *cristallisation* est le changement d'état dans un milieu liquide (substance fondue ou solution) ou gazeux (vapeur) qui conduit à la formation d'une phase solide cristalline, caractérisée par une structure géométrique régulière.

Cette transformation peut se réaliser naturellement ou peut être provoquée. Dans le cas d'une substance fondue ou d'une vapeur, les cristaux sont obtenus par refroidissement, tandis que s'il s'agit d'une solution, on peut obtenir et séparer les cristaux soit par évaporation du solvant, soit en utilisant la variation de solubilité avec la température, soit encore par addition d'autres solutés adéquats qui favorisent la formation d'un composant. Dans tous les cas, le changement d'état est non seulement un transfert de masse mais aussi un transfert d'énergie puisque l'on passe d'un état désordonné d'énergie libre élevée à un état ordonné d'énergie libre plus faible.

La cristallisation est une opération de séparation et de purification, parmi les plus efficaces utilisées dans l'industrie chimique. Elle est également effectuée dans le but de séparer une impureté se trouvant dans un solide ou composé intermédiaire (précipitation de l'hydrogénocarbonate de sodium pour fabriquer le carbonate, précipitation du sulfate de calcium dans les procédés de fabrication d'acide phosphorique, etc.). La cristallisation à partir d'une solution devient de plus en plus une opération reconnue de mise en forme car la maîtrise de la distribution des tailles des particules et des formes extérieures des cristaux est à l'heure actuelle un argument commercial dont l'importance se rapproche de celle des

critères de pureté à maintenir évidemment à un très haut niveau. C'est donc l'opération inverse de l'extraction et sa vitesse est limitée par deux phénomènes liés au transfert de matière :

– La vitesse de formation des « germes », petits cristaux qui peuvent facilement se dissoudre du fait de leur grande surface spécifique. Cette vitesse peut être notablement accrue par l'utilisation de hautes températures, d'une agitation vigoureuse ou d'une vitesse de refroidissement élevée.
– La vitesse de croissance des cristaux, liée à la différence de concentration existant entre la surface du solide et la solution.

On distingue trois types de cristallisation, suivant que celle-ci se déroule :
– en phase gazeuse,
– en bain fondu,
– en solution.

■ En phase gazeuse

Ne concernant que quelques produits (les chlorures d'aluminium et de zirconium ou encore l'anhydride phtalique), la cristallisation à partir de la phase vapeur a une application industrielle réduite.

■ En bain fondu

La cristallisation à partir d'une matière fondue permet la préparation d'agrégats cristallins ou de monocristaux particuliers qui offrent des propriétés déterminées (métaux, alliages de certains oxydes métalliques à impuretés fixées à l'avance, comme c'est le cas des pierres précieuses). Elle permet également la séparation des composants d'un mélange, afin de l'obtenir à l'état pur. Le processus de purification mis en œuvre dans le cas de la cristallisation d'un bain fondu dépend également des transferts répétés et sélectifs entre phases liquides et solides; les différentes matières présentes peuvent avoir des points de fusion très proches ou même identiques. Ce type de cristallisation est essentiellement mis en pratique pour la séparation de substances organiques. Ses applications vont de la séparation des isomères, c'est-à-dire la séparation de matières caractérisées par la même formule brute mais par des propriétés chimiques et physiques différentes, jusqu'à l'isolation de substances chimiques

hydrocarbonées, ou encore l'obtention d'acides carboxyliques purs, et à la purification de monomères.

La plus grande partie des matières industrielles issues de la cristallisation est obtenue par fusion. Les solvants ne doivent être ajoutés que lorsque la viscosité de la masse fondue est trop élevée ou lorsque la température de dissolution est trop basse, le risque d'une modification de la structure cristalline étant possible.

■ En solution

Si la substance de départ est une solution ou des eaux mères obtenues dans d'autres processus, la cristallisation permet alors l'obtention d'un soluté sous forme de cristal bien formé, et très souvent la séparation des composants de la solution. La formation de particules solides de taille variable fait que la cristallisation à partir d'une solution devient aussi une opération reconnue de mise en forme.

14.2 Théorie de la cristallisation

Les paramètres de base dans la cristallisation sont la *concentration* et la *sursaturation*.

14.2.1 Concentration

Le solide dissous au contact d'une phase liquide constitue le *soluté*. Pour une température donnée, un *solvant* (phase liquide) ne peut dissoudre qu'une certaine quantité de solide ; exprimée en masse ou nombre de moles, cette quantité correspond à la *concentration maximale*. On dit que la solution est *saturée*. La masse maximale de solide qui peut se dissoudre dans 100 g de solvant désigne la *solubilité*.

Un système solide-liquide est complètement défini par la concentration, la température et la pression. À pression constante, l'état d'équilibre est déterminé par la valeur de l'une des deux autres variables (concentration ou température).

La dépendance de la solubilité vis-à-vis de la température est illustrée par la courbe de solubilité qui partage le graphe en deux domaines

(figure 14.1). À droite de la courbe on a le domaine des solutions non saturées; à gauche, se trouve le domaine des solutions saturées en équilibre avec un excès de solide. On constate que la courbe de solubilité caractérise ainsi *l'état de saturation* d'une solution.

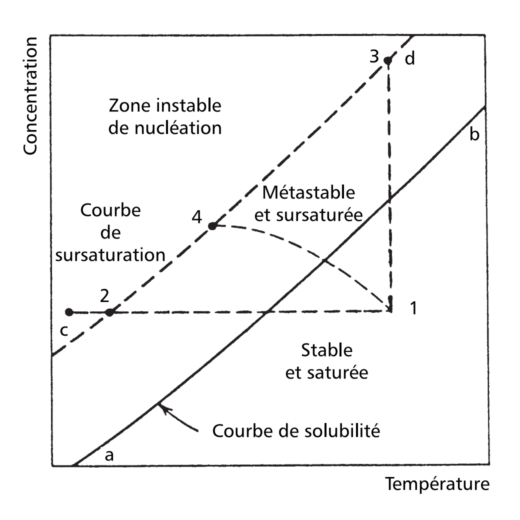


Figure 14.1 – Concentration d'un soluté dans un solvant, en fonction de la température.

Le phénomène de dissolution est accompagné par un transfert thermique; la solubilité est appelée *normale* lorsqu'elle augmente avec la température et *inversée* lorsqu'elle diminue.

La forme de la courbe de solubilité d'une substance permet de faire le choix de la méthode de cristallisation à utiliser.

14.2.2 Sursaturation

Afin d'obtenir le produit cristallisé, on doit assurer les conditions pour que la concentration du soluté dans la solution soit plus grande que la solubilité, par conséquent faire apparaître le phénomène de sursaturation.

En définissant la sursaturation par le rapport $\beta = C/C_s$ (dans l'industrie on utilise plus souvent la différence $C - C_s$), on exprime la force motrice du processus par l'équation :

$$\Delta\mu = kT_K \ln(C/C_s) \qquad (14.1)$$

avec $\Delta\mu$ la différence de potentiel chimique dans les phases sursaturée et saturée, en J/mol, k la *constante de Boltzmann* ($1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K), C la concentration de la solution avant cristallisation, C_s la concentration à saturation (solubilité).

Deux phases sont primordiales dans l'apparition du solide par cristallisation, à savoir :

– la *nucléation* ou *germination*, qui concerne la formation de germes (naissance des cristaux),
– la *croissance*, relatif à la formation et au développement des cristaux.

La nucléation peut être *primaire* lorsque l'apparition des germes se fait dans un milieu où il n'existe encore aucun cristal, ou *secondaire*, lorsque la solution contient déjà un certain nombre de germes (à partir de particules solides préexistantes : poussières, verre, etc.) et quand se déclenche une nouvelle vague de nucléation.

La nucléation primaire est dite *spontanée* (*homogène*) si les germes se forment à l'intérieur de la solution, ou *provoquée* (*hétérogène*) quand, au contraire, ils apparaissent au contact des parois, de l'agitation. La nucléation secondaire, qui n'existe qu'en solution, a lieu à très faible saturation et peut se produire par :

– *ensemencement*, lorsque les cristaux introduits dans la solution contiennent des microcristaux collés à leur surface,
– *brisure des cristaux*, suite à l'agitation de la pulpe.

La vitesse de grossissement des cristaux dépend du degré de sursaturation, de la vitesse d'évaporation du solvant, de la vitesse de refroidissement. Maîtrisant la vitesse de production de nouveaux cristaux et le grossissement des cristaux existants, il est possible d'établir les conditions d'obtention du maximum de cristaux d'une taille voulue.

Une vitesse de refroidissement lente donne lieu à une nucléation réduite, c'est-à-dire à la formation d'un petit nombre de germes qui produisent ultérieurement de gros cristaux; au contraire, un refroidissement rapide

entraîne une nucléation abondante suivie de la formation de cristaux petits et nombreux.

La courbe *ab* (figure 14.1) représente *l'état de saturation* ou le maximum de concentration d'un soluté dans un solvant. En chaque point au-dessous de cette courbe on a un système homogène qui forme une solution en état de non-saturation. La zone située entre les courbes *ab* et *cd* est la région de sursaturation. Elle représente les systèmes hétérogènes de solutions saturées en équilibre avec un excès de solide. Un système représenté par un point de la zone la plus proche de la courbe de solubilité est en équilibre *métastable* qui signifie qu'en absence de germe, il ne peut pas cristalliser, mais la présence d'un seul germe suffit à provoquer la germination et par conséquent la formation et le développement de cristaux. Si la concentration s'élève au-dessus de la courbe *cd*, on pénètre dans une zone de nucléation dite *labile* où la cristallisation spontanée peut avoir lieu. Cette région peut être atteinte par plusieurs méthodes :

– la solution, au point 1, est refroidie à concentration constante jusqu'au point 2; le solvant est éliminé de manière isothermique jusqu'à ce que le point 3 soit atteint;
– évaporation adiabatique du solvant, en suivant par exemple le chemin 1 à 4.

Dans l'industrie, toutes ces méthodes sont utilisées de manière courante.

La démarcation entre les deux régions, labile et métastable, est difficile à préciser, car la nucléation dépend de plusieurs facteurs (agitation, vibrations, présence de poussières).

Par ailleurs, la largeur de cette zone est influencée aussi par la température et par l'agitation.

Lorsque le solide forme avec le solvant des combinaisons définies, la courbe de solubilité présente certaines particularités; elle sera composée de plusieurs segments dont chacun correspond à un composé déterminé, substance anhydre ou solvatée.

Après avoir dépassé la taille critique, le germe se met à croître aussi longtemps que la solution est sursaturée. Généralement, le cristal est limité par des faces planes, qui poussent par l'extension latérale de couches, soit par un mécanisme de croissance par *germination bidimensionnelle*, soit par un mécanisme de *croissance par dislocation*. Le premier concerne les cris-

taux parfaits, le second celui des cristaux qui présentent une *dislocation vis* (générée par un cisaillement le long d'une ligne de dislocation dans une partie limitée du cristal).

14.3 Techniques de cristallisation

14.3.1 Cristallisation simple

Dans le cas d'un système à deux constituants, le soluté et le solvant (on néglige les impuretés éventuellement présentes), la *cristallisation* est dite *simple* si elle a pour but la récupération du soluté.

Le but de toute opération de cristallisation étant de provoquer une sursaturation, on dispose des plusieurs méthodes pour obtenir la cristallisation à partir d'une solution saturée fonction de l'allure de la courbe de solubilité :

– par refroidissement de la solution avec une évaporation négligeable ;
– par évaporation du solvant avec peu ou sans refroidissement ;
– par la combinaison du refroidissement et de l'évaporation ;
– par l'addition d'une tierce substance soluble (solvant) ;
– par réaction chimique entre deux corps solubles qui forme une substance insoluble (précipitation).

Dans les appareils industriels, il est courant de combiner évaporation et refroidissement ; en évaporant sous vide tout ou partie du solvant, on refroidit la solution tout en la concentrant. Le solide est alors séparé par filtration ou sédimentation, et la solution restante, appelée solution mère peut alors être recyclée.

Le choix d'un procédé de cristallisation adapté au problème à résoudre dépend de certains facteurs tels que :

– la production de cristaux ; pour un tonnage supérieur à 10 t/jour on choisit un fonctionnement en continu ;
– l'allure de la courbe de solubilité ;
– la taille et la forme des cristaux désirés.
– problèmes d'encrassement ;
– investissement et problèmes de sécurité.

Des productions inférieures à 10 t /jour ne paraissent pas adaptées à des opérations continues car la petite taille des installations est un facteur de mauvais fonctionnement des cristallisoirs continus (problèmes de bouchage, d'encrassement, de sédimentation des cristaux dans les tuyauteries, etc.). Il vaut mieux mettre en œuvre dans ce cas des opérations discontinues programmées, certes plus difficiles à maîtriser et nécessitant plus de personnel. Il en résulte par contre une plus grande souplesse d'exploitation car l'installation continue nécessite à chaque arrêt un nettoyage complet pour éviter les dépôts par sédimentation qui entraîneraient inévitablement des bouchages.

Dans la cristallisation en continu il existe deux méthodes pour la mise en contact de la solution sursaturée et des cristaux en suspension ou *magma* :

– produire la sursaturation dans une partie de l'appareil, sans présence de solide, et ensuite faire transporter la solution dans une autre partie de l'appareil où ont lieu la germination et la croissance des cristaux (figure 14.2 a) ;
– faire circuler toute la quantité de solution et magma par la zone où la sursaturation a lieu (figure 14.2 b).

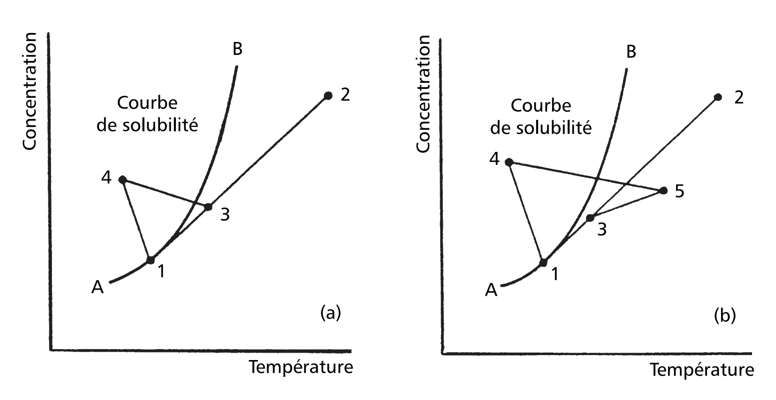


Figure 14.2 – Mise en contact de la solution sursaturée et des cristaux en suspension.

L'alimentation en solution à cristalliser (point 2) et la solution saturée émergée du contact avec les cristaux (point 1) donnent le mélange 3, soit par évaporation du solvant, soit par refroidissement, soit encore par la chute de pression (vide). Du point 3 au point 4 il y a sursaturation, alors que la cristallisation proprement dite suit le segment 4 – 1.

La différence entre les deux méthodes réside dans la vitesse avec laquelle se produit la sursaturation et, comme on peut le remarquer sur la figure 14.2 b, un surplus de chauffage afin d'assurer la dissolution de tout le solide, étape 3-5, pour la cristallisation du magma en circulation.

Pour les produits dont la solubilité croît fortement avec la température, on cherche à obtenir la sursaturation par le refroidissement d'une solution saturée chaude.

Il existe deux moyens pour assurer le refroidissement :

– le refroidissement direct ou par échange thermique ; méthode utilisée lorsque la variation de solubilité varie beaucoup avec l'écart de température, température ambiante – température de vaporisation du solvant à la pression atmosphérique ;
– le refroidissement par évaporation de solvant ; sous vide, l'évaporation d'une partie du solvant provoque une baisse de température

Si la solubilité des corps augmente peu avec la température (système NaCl – eau) la sursaturation est atteinte par la concentration de la solution suite à l'évaporation du solvant. La chaleur nécessaire à l'évaporation est apportée par un échangeur thermique placé soit à l'intérieur de l'appareil, soit sur une boucle de recirculation.

La méthode qui utilise la diminution de la solubilité du soluté par l'introduction d'une substance très soluble convient à quelques cas particuliers tels la précipitation des savons au moyen de chlorure de Na. Il faut remarquer que cette addition ne provoque pas une réaction chimique (par exemple l'addition d'éthanol dans une solution aqueuse de chlorure de sodium provoque sa cristallisation).

Quand la solubilité ne varie pas suffisamment, il faut procéder à l'évaporation du solvant en jouant alors sur la concentration du soluté pour le faire cristalliser. Le cristallisoir fonctionne alors de façon isotherme, éventuellement sous vide pour abaisser le niveau thermique de l'énergie consommée. Ce procédé est très énergivore en particulier si le solvant

est de l'eau. Une variante consiste à effectuer un relargage par ajout d'un solvant miscible à la solution, de manière à ce que le soluté soit moins soluble dans le mélange.

Il convient dans chaque cas de ne pas séparer le cristallisoir de son contexte et d'inclure dans le choix du procédé l'opération de filtration ainsi que les opérations de traitement en aval (séchage, traitement des solvants, etc.). Le choix optimal est toujours un choix global sur l'ensemble des appareils composant la chaîne de traitement du solide.

14.3.2 Cristallisation fractionnée

On entend par *cristallisation fractionnée* (ou *purifiante*) les procédés mis en œuvre pour cristalliser progressivement des composants ou des fractions à partir de milieux fondus jusqu'à obtention du degré de pureté souhaité.

L'étude de la cristallisation à partir de milieux fondus se base sur le diagramme température – composition de phases liquide – solide. Soit le liquide fondu de composition **m** (Figure 14.3). Quand on refroidit ce milieu jusqu'en **n**, il arrive dans le domaine L+A. Le solide A, presque

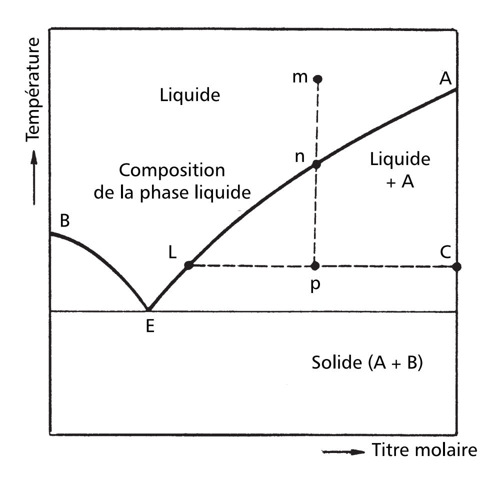


Figure 14.3 – Diagramme d'équilibre liquide-solide du mélange binaire.

pur, cristallise progressivement de la solution et le liquide restant s'enrichit en B.

La séparation des cristaux obtenus et leur lavage conduisent à un produit d'excellente pureté chimique, comme les cristaux résultés à partir d'une solution.

Industriellement, les trois procédés suivants sont utilisés selon les caractéristiques du produit, la capacité de l'installation et le degré de pureté requis.

■ Cristallisation par refroidissement sur paroi raclée

Ce procédé est mis en œuvre pour les produits dont la charge est décomposée à la température de fusion ou bien lorsque la séparation de phases par la gravité est impossible en raison d'une viscosité trop élevée. On introduira alors un solvant. La cristallisation par refroidissement sur paroi raclée est plus particulièrement conçue pour les applications exigeant une forme de cristal ou une granulométrie précise ou lorsqu'il est nécessaire d'améliorer la séparation en introduisant un solvant.

■ Cristallisation statique

Ce procédé de séparation simple et largement éprouvé consiste à plonger dans la masse fondue des éléments réfrigérants le long desquels intervient la croissance des cristaux. Ensuite, intervient la fusion partielle ou le ressuage, ce qui permet que les impuretés fondent et s'écoulent des cristaux purs. Finalement, la température est élevée pour provoquer la fusion de la couche cristalline.

■ Cristallisation en film tombant

Le cristallisoir comprend un système composé de tubes verticaux à l'intérieur desquels s'écoule le film tombant du produit à traiter alors que leur paroi externe est parcourue par un film caloporteur. Grâce à un suivi contrôlé des températures, les cristaux croissent sur la paroi des tubes, la quantité de masse fondue dans le bac collecteur diminuant proportionnellement. Lorsqu'un niveau prédéterminé est atteint, le processus de cristallisation est interrompu. Interviennent alors la fusion partielle, puis la fusion totale. La masse résiduelle, la fraction partielle et

les cristaux fondus sont pompés dans des bacs séparés. Ensuite, la purification est répétée jusqu'à obtention du degré de pureté requis.

À partir de milieux fondus, on utilise deux techniques : la cristallisation en suspension et la cristallisation en couche sur paroi froide.

Dans le procédé de cristallisation traditionnelle, également appelée cristallisation en suspension, les cristaux croissent sous forme de suspension, à partir d'une solution sursaturée ou la masse fondue.

Dans le cas de la cristallisation par couche, les cristaux se développent à partir de la masse fondue et leur croissance s'opère au niveau de la paroi refroidie. La chaleur de cristallisation est continuellement évacuée au travers de la couche cristalline déposée. Les cristaux sont de ce fait plus froids que la phase liquide. La force active (motrice) est le gradient de température résulté suite au refroidissement échelonnée.

Si plusieurs solutés se trouvent en proportion notable dans la même solution, on peut, par cristallisations successives séparer les constituants dans les fractions solides ou liquides. On opère par différences de solubilité (procédé employé dans les mines de potasse) ou par différence de vitesse de cristallisation (dans un mélange de deux sels en solution dans l'eau, l'un des sels peut rester en solution sursaturée tant qu'il n'y a pas d'amorce, tandis que l'autre sel précipite).

14.3.3 Cryoconcentration

La *cryoconcentration* est un cas très particulier de la cristallisation. Il s'agit en effet de cristalliser par refroidissement le produit qui est normalement considéré comme étant le solvant. Ce procédé a fait naître de grands espoirs pour le dessalement de l'eau de mer et on a cru un temps que le fait que la chaleur de fusion de l'eau qui n'est que de 334 J/kg serait un avantage déterminant au regard des 2 260 J/kg nécessaires à la vaporisation. En fait, le procédé s'est heurté à tous les problèmes technologiques de la congélation et de la manipulation des mélanges liquide-solide. La cristallisation de l'eau à des vitesses industriellement acceptables conduit à la formation de neige plutôt que de cristaux, ce qui rend la séparation fort aléatoire. Par ailleurs les procédés d'évaporation ont pu facilement réduire leur consommation d'énergie par l'utilisation du

multiple effet ou de la compression mécanique de vapeur. La cryoconcentration garde cependant des adeptes pour la concentration de produits fragiles comme certains jus de fruits. Il n'y a aucune altération due à la chaleur mais on a toujours une perte d'arôme lors de la séparation du solide et du liquide. Par ailleurs, les pertes en liquide sont d'autant plus importantes que les cristaux sont mal formés. Pour les fruits à pulpe, il est indispensable de séparer celle-ci avant concentration sous peine de la voir perdue dans la glace.

14.4 Bilan thermique et de matière

14.4.1 Transfert thermique

Le dimensionnement et l'exploitation optimale d'un cristallisateur implique la connaissance des bilans matières et thermiques.

Les techniques de cristallisation par refroidissement ou par évaporation impliquent d'apporter ou d'éliminer de la chaleur. Assez souvent, ce transfert d'énergie thermique peut représenter un élément ayant une influence directe sur la productivité du cristallisoir.

Dans le cas d'un refroidissement, le flux thermique transféré dans l'appareil s'écrit :

$$Q = kS(T_2 - T_1) \tag{14.2}$$

avec :

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda_p} + \frac{1}{\alpha_1}} \tag{14.3}$$

et où k est le coefficient d'échange thermique global; S la surface d'échange; $T_{2,1}$ la température du fluide thermique, respectivement du milieu de cristallisation; $\alpha_{1,2}$ le coefficient de transfert thermique par convection entre le fluide thermique et la paroi, respectivement entre la paroi et le milieu en cours de cristallisation; λ_p la conductivité de la paroi.

Pour un récipient agité, le coefficient α_2 est lié à l'agitation par l'intermédiaire de corrélations du type :

$$Nu = \alpha_2 D/\lambda = CRe^{2/3}Pr^{1/3} \tag{14.4}$$

dans lesquelles Nu est le nombre de Nusselt; $Re = \rho N d_{ag}^2/\mu$ le nombre de Reynolds; $Pr = c_p\mu/\lambda$ le nombre de Prandtl; D le diamètre de l'appareil; d_{ag} le diamètre du mobile d'agitation; N la vitesse de rotation du mobile, λ la conductivité thermique de la suspension; ρ la masse volumique de la solution; c_p la capacité thermique massique de la solution; μ la viscosité dynamique de la solution.

Le coefficient C dépend de la forme de l'agitateur et de la géométrie d'ensemble du système.

14.4.2 Transfert de matière

Le transfert de matière du soluté vers le cristal détermine la vitesse de croissance des cristaux.

Le calcul du coefficient de transfert de matière se fait à l'aide des corrélations; une d'elles est donnée par *Levins et Glastonbury* :

$$Sh = 2{,}0 + 0{,}47\left(\frac{L^{4/3}E^{1/3}}{\nu}\right)^{0{,}62}\left(\frac{d_{ag}}{D}\right)^{0{,}17} Sc^{0.36} \qquad (14.5)$$

avec $Sh = k_m L/\mathcal{D}$ le *nombre de Sherwood*; $Sc = \nu/\mathcal{D}$ le *nombre de Schmidt*; L une longueur caractéristique en rapport avec la taille des cristaux (en m); $\mathcal{D}$ le coefficient de diffusion moléculaire du soluté (en m^2/s); E la puissance mécanique d'agitation par unité de masse (en W/kg); ν la viscosité cinématique de la suspension.

Étant donné que l'agitation améliore le transfert de matière, le dimensionnement des agitateurs des cristallisoirs doit tenir compte des phénomènes cinétiques se produisant dans l'appareil (nucléation, agglomération et brisure des particules).

14.4.3 Bilan thermique et de matière

Afin de calculer la quantité de cristaux résultés lors d'une cristallisation simple en continu, on doit écrire pour l'opération le bilan global en matière.

Les différents flux thermiques et de matière pour le cristallisoir en continu sont illustrés sur la figure 14.4.

$$F \quad G_s \quad G_v \qquad (14.6)$$

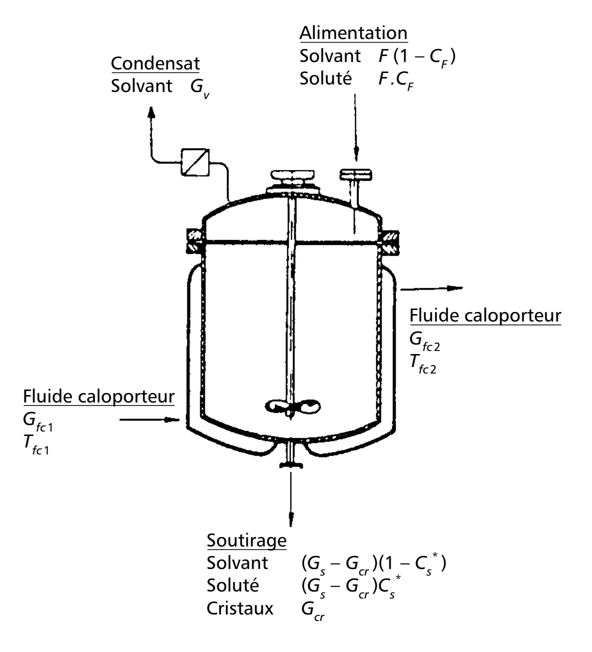


Figure 14.4 – Bilan thermique et de matière pour un cristalliseur en continu parfaitement agité.

En supposant que le solide formé est pur et que la solution est en équilibre à la fin de l'opération, ce qui est généralement le cas, le bilan de soluté nous donne :

$$FC_F \quad G_{cr} \quad (F \quad G_s \quad G_v)C_s^{\star} \qquad (14.7)$$

avec G_{cr} le débit massique de cristaux; $C_s^{\star}$ la concentration à la température T_s de soutirage, C_F la concentration de la solution à la température T_F. En explicitant G_{cr}, on en déduit :

$$G_{cr} = \frac{F(C_e - C_s^{\star}) + G_v C_s^{\star}}{(1 - C_s^{\star})} \qquad (14.8)$$

Pour le cristalliseur en discontinu, la quantité de cristaux secs résulte de la relation :

$$m_{cr} = \frac{m_e(C_F - C_s^\star) + m_v C_s^\star}{1 - C_s^\star} \tag{14.9}$$

où m_e est la masse totale de solution chargée dans l'appareil à la température T_e.

Une équation de bilan thermique permet d'estimer les surfaces d'échange à prévoir :

$$Q = Fc_p(T_s - T_F) + Q_v \Delta h_v - Q_{cr} q_{cr} \tag{14.10}$$

Avec Q le flux thermique échangé par l'appareil avec l'extérieur; c_p la chaleur spécifique de la solution initiale; Δh_v l'enthalpie de vaporisation; q_{cr} la chaleur latente de cristallisation.

Dans le cas d'une évaporation isotherme, $T_e = T_s$ et l'équation (14.10) devient :

$$Q = Q_v \Delta h_v - Q_{cr} q_{cr} \tag{14.11}$$

Si l'évaporation a lieu par refroidissement isotherme sans évaporation, $Q_v = 0$ et on obtient :

$$Q = Fc_p(T_s - T_F) - Q_{cr} q_{cr} \tag{14.12}$$

Si le refroidissement se fait par évaporation sans échange thermique, $Q = 0$, et la relation (14.10) s'écrit :

$$Fc_p(T_s - T_F) + Q_v \Delta h_v - Q_{cr} q_{cr} = 0 \tag{14.13}$$

Dans un cristalliseur fonctionnant en discontinu, la quantité de chaleur dégagée à la cristallisation sans évaporation de solvant, se détermine à partir de l'équation de bilan du cristaliseur :

$$Q = m_e c_p \mathrm{d}T/\mathrm{d}t + m_{cr} q_{cr} \tag{14.14}$$

où m_e est la masse de la solution initiale, $\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$ la variation de la température de la solution au moment t, m_{cr} la quantité de cristaux formés, q_{cr} la chaleur latente de cristallisation.

14.5 Appareillage de la cristallisation

Tout projet d'une installation de cristallisation en vue d'obtenir certains critères de qualité, doit considérer plus particulièrement deux points :
– d'une part, les propriétés de la solution ou de la matière à traiter,
– d'autre part, les exigences concernant le produit final (les faciès, la pureté, la solidité, la taille, etc.).

La complexité des procédés de cristallisation rend difficile une classification des équipements utilisés. Le fonctionnement des cristalliseurs peut être *discontinu*, *semi-continu* (production inférieure à 2 t/jour) ou *continu* (adopté si l'on cherche à obtenir de gros cristaux, uniformes, de pureté maximale). Excepté le mode de fonctionnement, on parle aussi de :
– cristalliseurs par refroidissement,
– cristalliseurs par évaporation,
– cristalliseurs fonctionnant sous vide,
– cristalliseurs fonctionnant en milieu fondu.

Cristalliseurs par refroidissement

Les cristalliseurs où la sursaturation est obtenue par *refroidissement* sans évaporation (par contact direct) sont des réservoirs (cuves) en acier que l'on remplit de la solution chaude saturée. Les noyaux se forment sans

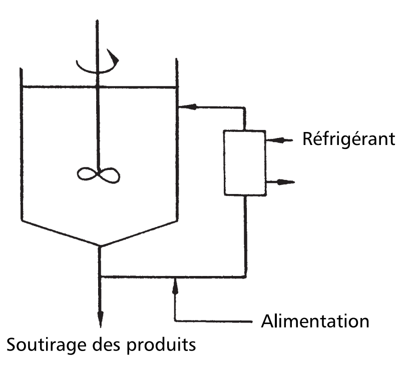


Figure 14.5 – Cristalliseur à refroidissement par contact direct.

amorce et se déposent sur les parois et sur le fond du récipient; ils croissent très lentement et donnent de gros cristaux. Les eaux mères sont vidangées et les cristaux brisés à la main, puis tamisés. C'est un procédé très performant pour refroidir des solutions aqueuses (figure 14.5).

La cristallisation peut être accélérée si l'on plonge dans la solution des serpentins de refroidissement. Les cristaux se déposent alors sur ces éléments; ils sont plus petits mais plus purs que dans le procédé par refroidissement naturel. En ce qui concerne le refroidissement, la double enveloppe est préférée aux serpentins car les cristaux qui se forment à partir de premiers germes incrustent la surface et réduisent très vite le transfert thermique.

Remarque

Si le gradient de température dans la masse au voisinage de la paroi est trop élevé (eau de refroidissement trop froide), les parois du cristalliseur se recouvrent d'une couche de cristaux plus ou moins dure (*blindage*), qu'il faudra gratter à la fin, et qui freine beaucoup le refroidissement ultérieur en diminuant le coefficient de transfert thermique.

On améliore encore le rendement en utilisant non seulement un refroidissement par eau, mais aussi une agitation. Parmi les fonctions de l'agitation, on cite : maintien des cristaux en suspension homogène, transfert thermique et de matière vers la particule en cours de croissance, brisure des particules en suspension, etc. L'agitation doit être conduite de façon à réduire au maximum les incrustations et il faut quelquefois recourir à des racleurs. Pour autant que la production s'y prête et afin de réduire l'encombrement des appareils, on peut utiliser la cristallisation en continu dont le cristalliseur tubulaire à double enveloppe (paroi) constitue l'élément central de l'installation. Dans le tube intérieur circule, à contre courant, la solution à cristalliser, alors que le réfrigérant passe entre les tubes. Une vis transporteuse, à l'intérieur des tubes internes, racle les fins cristaux. Ces appareils sont utilisés pour la cristallisation des graisses végétales, du para-dichlorobenzène, etc.

La cuve à double paroi de forme cylindrique et section elliptique ouverte (*Wulff-Bock*) ou *cristalliseur oscillant* permet d'obtenir des cristaux uniformes de grandes dimensions. Montée sur de roulements la cuve est soumise à un mouvement d'oscillation qui réalise l'agitation. À l'inté-

rieur, on dispose souvent des cloisons transversales qui contraignent la solution à suivre un parcours sinueux. En général prévu d'une double paroi, l'appareil est réfrigéré par l'eau. En réglant les oscillations et la température, on peut contrôler le nombre des cristaux et leur vitesse de croissance. Ce type de cristalliseur est utilisé pour le thiosulfate de Na, le sulfite de Na $7H_2O$.

Cristalliseurs par évaporation

La cristallisation par concentration se pratique pour des produits dont la solubilité ne varie pas beaucoup avec la température (chlorure de sodium, sulfate de sodium anhydre), ou lorsque, à froid, la concentration résiduelle est trop importante pour une bonne rentabilité de l'installation.

Les cristalliseurs *par évaporation* sont des évaporateurs à tubes courts avec agitation ou à tubes verticaux à circulation forcée. Les cristaux qui apparaissent restent en suspension dans leurs eaux – mères et sont

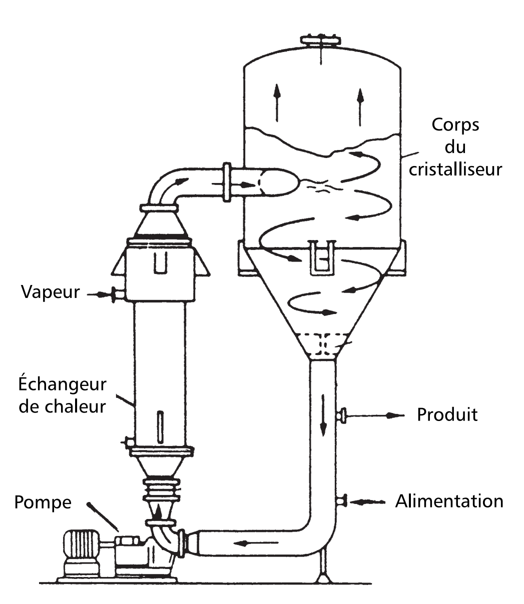


Figure 14.6 – Cristalliseur opérant par évaporation avec circulation du magma.

envoyés d'une manière continue vers l'appareil de séparation (filtre ou essoreuse). Les eaux – mères sont dirigées vers l'évaporateur.

La figure 14.6 illustre le schéma d'un cristalliseur à circulation de magma.

Cristalliseurs sous vide

Les cristalliseurs *sous vide* travaillent sans échange de chaleur avec l'extérieur, la chaleur apportée par la solution et celle dégagée par la cristallisation servant à évaporer le solvant et, ainsi, provoquer la sursaturation. Le vide s'obtient, le plus souvent, à l'aide d'éjecteurs à jet de vapeur qui peuvent facilement maintenir, même dans des grands appareils, une pression de 1 à 2 mm Hg.

Le fonctionnement discontinu est alimenté avec une solution chaude, un peu au-dessous du point de saturation, qui est refroidie lentement. La chute de pression dans le récipient provoque l'évaporation du solvant et la diminution de la température de la solution.

Pour le fonctionnement en continu, l'opération se déroule à pression et température constante, tandis que la solution chaude est, au contraire, légèrement sursaturée. Il y a donc évaporation, refroidissement, cristallisation. Une installation de cristallisation en continu (Oslo) est constituée par deux parties distinctes de façon à réaliser séparément la sursaturation et la cristallisation. Le mélange d'alimentation, formé par la solution concentrée chaude additionnée d'une fraction importante d'eaux mères, est dirigé, à l'aide d'une pompe, dans la chambre de vaporisation reliée aux dispositifs de condensation et de vide. La solution sursaturée est dirigée vers la cuve de cristallisation où se trouvent des cristaux grossissant dans leurs eaux – mères.

À leur sortie du cristalliseur, les dimensions des cristaux sont très différentes. Une opération de criblage permettra de les classer par catégories de taille et d'éliminer des particules trop fines ou trop grosses. On emploie souvent le coefficient de variation C_v, pour caractériser la distribution des dimensions des particules (en %).

Cristalliseurs de milieux fondus

L'appareillage est très différent de celui développé pour la cristallisation à partir de solutions, puisque, en fin de cristallisation, il n'y a plus de phase liquide. On se rapproche donc de l'évaporation à sec.

La cristallisation à partir de milieux fondus s'applique à deux types de mélange :
– les mélanges impurs ;
– les mélanges déjà purs à plus de 90 %, que l'on souhaite obtenir à un haut degré de pureté, supérieur à 99,9 %.

La production industrielle à gros tonnage utilise deux techniques :
– en discontinu : procédé à fluide stagnant et procédé à fluide en mouvement (écoulement) ;
– en continu : procédé à milieu fondu en mouvement et procédé à cristallisation en suspension (colonnes).

Parmi les procédés industriels, on cite pour exemple :
– le *procédé Proabd* à cristallisation en couche, avec un fonctionnement en discontinu à partir d'un milieu fondu stagnant ;
– le *procédé MWB de Sulzer* (figure 14.7) qui permet la purification par cristallisation en couche sur paroi froide à partir d'un milieu fondu en écoulement, pour un fonctionnement en discontinu ;

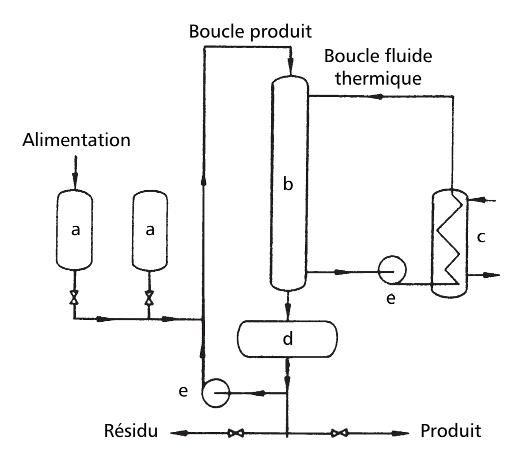


Figure 14.7 – Schéma de principe d'une installation de cristallisation de type MWB de Sulzer : a) réservoir de stockage du produit cristallisé résiduel; b) cristalliseur; c) échangeur de chaleur; d) réservoir de liquide du film ruisselant; e) pompe.

– le *procédé Phillips* (figure 14.8) dont le cristalliseur est équipé d'une colonne à lavage garnie sous pression pulsée. Du type cristallisation en suspension, son fonctionnement est en continu.

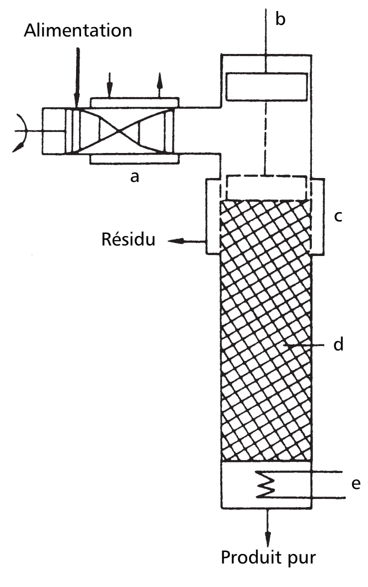


Figure 14.8 – Schéma de principe du raffineur en continu Phillips : a) cristalliseur à racloir; b) générateur de pulsations; c) filtre; d) cristalliseur à colonne pulsée; e) fondoir.

Dans le procédé MWB de Sulzer, on distingue trois phases de travail.

Dans la première phase, on remplit le réservoir de liquide avec la matière fondue. Les pompes acheminant le produit et la source de chaleur sont mises en service. Une couche cristalline se forme dans le cristalliseur, le niveau dans le réservoir liquide baissant alors proportionnellement à l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Dès que le niveau prédéterminé est atteint, le processus de cristallisation est interrompu et le liquide resté dans le réservoir est envoyé vers un réservoir de stockage.

Dans la deuxième phase, la couche cristalline est graduellement réchauffée pour laisser s'égoutter les impuretés qui y adhèrent ou y sont incrustées. Ce liquide (dit *fonte partielle*) est récupéré dans le réservoir de stockage.

Dans la troisième phase, la couche cristalline restante est enfin entièrement fondue. Cette masse fondue est soit la masse cristalline souhaitée, soit un produit intermédiaire qui doit être cristallisé dans un nouveau cycle.

15 • SÉCHAGE DES SOLIDES

15.1 Généralités

Le séchage des produits solides est une opération ayant pour but d'éliminer, par évaporation, les liquides volatils qu'il contient; c'est une opération qui, normalement dans l'industrie chimique, suit la séparation liquide – solide obtenue par décantation, filtration, centrifugation ou bien la précipitation d'un solide par concentration.

On considère comme appartenant à cette catégorie les produits granuleux, fibreux, pulvérulents, compacts, divisés en morceaux ou présentés sous forme de bandes. Les produits pâteux nécessitent d'être conditionnés avant séchage pour leur conférer des caractéristiques physiques appropriées pour leur introduction dans le sécheur. Il convient de ne pas confondre le *séchage simple* (élimination de la seule humidité d'imprégnation) avec d'autres opérations telles que la *calcination*, opération plus poussée qui aboutit à une modification de la structure moléculaire par libération de l'eau de constitution, dans le cas des hydrates par exemple.

On sèche un produit solide pour diverses raisons :

– le liquide résiduel est incompatible avec l'utilisation ultérieure du produit, pour des raisons chimiques ou physiques;
– le produit humide se conserve mal, qu'il subisse une dégradation chimique (hydrolyse de la molécule solide par exemple), ou que son aspect physique soit modifié (mottage d'une poudre par exemple);
– le coût des manipulations du produit humide est grevé par la présence de liquide résiduel même si ce dernier ne gêne pas l'application (coût de transport par exemple);

– le séchage, outre son objectif principal qui est d'éliminer le liquide, apporte une modification morphologique du solide intéressante pour son usage ultérieur (création de pores par exemple).

Habituellement, on distingue deux types de séchage :

– Si dans l'évaporation, l'élimination du liquide (en grande quantité) se fait sous forme de vapeur à la température d'ébullition, dans le séchage le liquide est habituellement enlevé sous forme de vapeur par l'air (ou autre gaz) en mouvement. C'est le *séchage par entraînement*. La température du gaz est généralement supérieure à celle du produit et la pression de vapeur du liquide imprégnant le solide inférieure à la pression dans le dispositif de séchage.
– Dans le *séchage par ébullition*, la pression de vapeur du liquide est la même que celle régnant dans l'appareil de séchage. Il s'ensuit que la température est donnée par la pression à laquelle a lieu l'ébullition.

15.1.1 Liquides d'imprégnation

Dans la très grande majorité des cas, le *liquide d'imprégnation* à éliminer est l'eau ou des solvants organiques; sa présence au sein du mélange peut être fortuite, due par exemple aux conditions de préparation de la substance à sécher ou à son état naturel. L'eau est utilisée toutes les fois que cela est chimiquement possible. En effet, l'industriel préfère réaliser les étapes amont de synthèse et de cristallisation dans ce milieu économiquement intéressant, hygiénique et potentiellement sans risque. L'inconvénient majeur de l'eau réside dans son enthalpie de vaporisation élevée qui grève le coût énergétique de l'opération de séchage. C'est pourquoi l'industriel favorisera le système de séparation mécanique solide-liquide lui fournissant l'humidité minimale.

Lorsque le produit solide à sécher est très humide, il y a lieu de procéder au préalable à certains traitements tels que le pressage, l'essorage centrifuge, etc., qui permettent d'éliminer une grande partie de l'eau d'imprégnation.

On évite le plus possible les solvants organiques s'ils n'apportent pas, par rapport à l'eau, un avantage particulier au cours du processus industriel. En effet, ces liquides, plus chers et plus nocifs que l'eau, doivent impérativement être récupérés à la sortie du sécheur, ce qui complique l'instal-

lation de séchage, tout en augmentant son coût de fonctionnement et d'investissement.

Dans les paragraphes qui suivent, il ne sera fait mention que de l'eau qui est un des liquides le plus couramment évaporés. Les mécanismes qui vont être décrits s'appliquent cependant aux autres solvants (alcool, acétone, etc.).

L'eau à éliminer peut être soit de *l'eau de constitution* (eau liée), soit de *l'eau libre* imprégnant les surfaces à sécher.

Dans le cas de l'eau de constitution, le lien qui s'exerce entre le liquide et le solide peut être dû à une rétention de liquide dans des canaux capillaires à l'intérieur de la masse solide, une solution retenue dans la structure cellulaire ou dans les fibres constituant le solide et une absorption chimique ou physique sur la surface du solide. Cette humidité liée au produit se détermine à partir d'un liquide qui a une tension de vapeur inférieure à celle du même liquide pur.

Le séchage enlève l'eau libre, parfois l'eau absorbée, rarement l'eau de constitution.

Le milieu à sécher est, par définition, humide et chaud. Le liquide, en particulier l'eau, peut y concentrer des ions corrosifs tels que les chlorures, en situation favorable pour aggraver la corrosion du matériau métallique constituant le sécheur, d'où deux risques :

– la pollution du produit sec par des métaux indésirables ;
– la dégradation rapide du matériel.

Remarque

Si le liquide à enlever est de l'eau, on emploie également le terme *déshydratation*.

Le *taux d'humidité à l'équilibre* désigne l'humidité d'un produit en équilibre avec la vapeur contenue par l'agent de séchage. C'est le taux minimum d'humidité auquel un matériau peut théoriquement être séché à des conditions données.

15.1.2 Diagrammes de l'air humide

Les calculs relatifs au séchage sont assez complexes. Ils peuvent être beaucoup simplifiés par l'utilisation de diagrammes. L'évaporation de l'eau

par l'air constituant un cas particulier extrêmement important, plusieurs diagrammes ont été élaborés pour ce cas, mais pourraient tout aussi bien l'être pour d'autres produits.

Ces diagrammes permettent de déterminer graphiquement les changements d'état de l'air humide. Les définitions de quelques grandeurs caractéristiques des gaz humides sont présentées dans ce qui suit :

Température du bulbe sec (température sèche) : la température indiquée par un thermomètre ordinaire.

Température du bulbe humide (température humide) T_h : la température indiquée par un thermomètre dont le bulbe est recouvert par une mèche maintenue mouillée et exposée à un courant d'air.

Point de rosée : température à laquelle la vapeur d'eau contenue dans l'air commence à se condenser.

Degré hygrométrique φ : quotient de la pression partielle de la vapeur d'eau contenue dans l'air, à la tension de vapeur saturante à la même température. Ce rapport est égal à zéro pour l'air parfaitement sec et à 1 pour l'air saturé (dans la pratique, le rapport est formulé en pourcentage).

Humidité spécifique (*teneur en eau* ou *taux d'humidité*) Y : la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air humide peut varier; il est donc nécessaire d'adopter une grandeur caractéristique définissant cette quantité en la rapportant, pour des raisons pratiques, à l'unité de masse d'air sec. La teneur en eau Y s'exprime en [kg *eau*/kg *air sec*].

Enthalpie H : quantité de chaleur, exprimée en kJ/kg d'air sec, à mettre en jeu pour faire passer un mélange *air sec + vapeur d'eau*, d'un état à l'autre, pris comme point de référence.

Volume spécifique v : volume occupé par 1 kg d'air sec contenant x grammes de vapeur d'eau.

Les divers paramètres de l'air humide sont reliés entre eux par des relations complexes dont l'application à la résolution des problèmes pratiques conduit à des calculs longs, fastidieux et voire même impossibles.

Mollier a, le premier, représenté les variations d'état de l'air humide dans une construction graphique dite diagramme psychrométrique de l'air humide.

Il s'agit d'un diagramme à axes obliques où l'enthalpie de l'air h est portée en ordonnée et la teneur en eau x en abscisse. L'oblicité des axes est

déterminée de manière à ce que l'isotherme à 0 °C soit perpendiculaire à l'axe des ordonnées.

Dans ce type de diagramme, les isothermes sont des droites dont la pente augmente avec la température. Sont également représentées les courbes d'iso-humidité relative ainsi que la courbe de saturation (ou encore : ligne des points de rosée) qui correspond à une humidité relative de 100 %. En connaissant deux d'entre elles, il est possible de déterminer l'état exact d'un air donné.

Un diagramme psychrométrique est établi pour une valeur déterminée de la pression totale de l'air humide, usuellement la pression atmosphérique du lieu d'utilisation. Si cette pression totale se modifie (installations spéciales), les paramètres de l'air humide se modifient corrélativement, ce qui influe également sur le diagramme psychrométrique :

– si P augmente : les valeurs de x_s décroissent et il en résulte un déplacement vers la gauche du réseau des courbes φ;

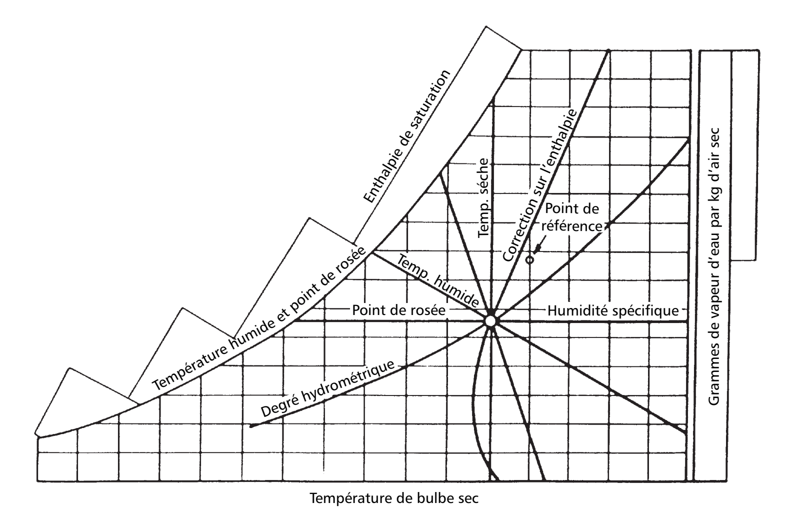


Figure 15.1 – Représentation schématique du diagramme psychrométrique (diagramme de Carrier).

– si *P* diminue : les valeurs de x_s augmentent et il en résulte un déplacement vers la droite du réseau des courbes φ.

Les diagrammes les plus utilisés dans l'étude des problèmes de séchage sont : Carrier et Mollier/Ramzin.

Le *diagramme Carrier*, en coordonnées (*Y*, *T*) est construit pour une pression de 760 mm Hg; elle ne peut servir que pour des pressions voisines de celle où il a été obtenu (figure 15.1). Il est construit en coordonnées rectangulaires, en portant les températures en abscisses et les humidités en ordonnées. Chaque point du plan représente un mélange *air-vapeur d'eau* dont la température et l'humidité sont les coordonnées du point.

Les *diagrammes Mollier* et *Ramzin*, en coordonnées (*H*, *Y*) (enthalpie, humidité), ont l'axe des ordonnées inclinées sous un certain angle. La différence provient du fait que le diagramme de Ramzin a des ordonnées obliques à 135 ° à la pression *P* = 745 mm Hg, alors que dans le diagramme Mollier, les ordonnées, obliques avec les abscisses, sont décalées de 2 510*x* (à *P* = 760 mm Hg).

15.1.3 Propriétés influant sur le procédé de séchage

Certaines propriétés de la matière à sécher peuvent avoir une influence sur la manière dont le séchage doit être conduit

■ Thermosensibilité

On peut considérer comme phénomène de thermosensibilité les ruptures intervenant par suite des variations de température dans le produit et les dilatations correspondantes. Nous ne considérerons ici que la thermosensibilité de corps supposés homogènes pour lesquels la température a un effet direct sur le comportement du produit, même si la température peut être considérée comme homogène dans la matière et dans le temps.

□ Fusion

La fusion intervient dès que la température est assez élevée pour que l'agitation thermique rompe la structure de la matière. La surface du corps en cours de séchage étant la partie la plus chaude est celle la plus exposée à fondre, entraînant des phénomènes de collage des particules

entre elles ou sur les parois. Par ailleurs, la présence de la phase liquide en surface modifie gravement les conditions de migration dans la matière.

☐ Transformations

Des transformations allotropiques peuvent survenir sous l'effet de la température. Citons, à titre d'exemple, les modes de liaison de l'eau dans les cristaux hydratés, les variations de modèle cristallin de corps purs, les polymérisations de matières plastiques, etc.

■ Coulabilité et collage

La coulabilité est la faculté qu'ont les particules de se mouvoir les unes par rapport aux autres ou par rapport à la paroi. Il est évident que la coulabilité est directement liée au nombre de points de contact des particules (que celles-ci soient des particules élémentaires ou des agglomérats) qui conditionne le frottement qui s'oppose au mouvement. La forme de la particule, la répartition granulométrique des particules en présence conditionnent le frottement. Mais le collage peut être un phénomène qui détruit la coulabilité d'un produit.

☐ Collage par capillarité

Sous l'effet de la tension capillaire, le liquide existant en surface des grains a tendance à se rassembler entre deux grains voisins. Il peut même remplir l'espace entre grains et développer alors une force de cohésion due à la tension capillaire qui s'oppose au mouvement des grains soit entre eux, soit par rapport à la paroi.

☐ Collage par fusion

Le liquide résultant de la fusion superficielle des grains peut jouer le rôle que nous venons de décrire et provoquer le collage des particules.

☐ Collage par cristallisation

L'eau superficielle des grains peut dissoudre de la matière et donner naissance à une solution saturée qui cristallise par évaporation ou par refroidissement. Si la cristallisation se produit dans la partie de film commune à deux particules, les cristaux ainsi formés réalisent un pont

de liaison mécanique entre les particules qui deviennent des agglomérats. Le phénomène peut être généralisé jusqu'à la prise en masse.

☐ Collage par triboélectricité

Le frottement des particules entre elles ou sur la paroi fait naître des charges électriques qui peuvent faire que les particules se repoussent l'une l'autre et, finalement, se plaquent sur la paroi.

■ Explosivité

L'explosion peut se produire en milieu gazeux homogène ou en milieu hétérogène. C'est ce dernier phénomène qui peut intervenir dans les séchoirs. L'explosion de poussières, dans ce cas, est une simple combustion. Les particules combustibles suspendues dans l'air sont oxydées en libérant une quantité de chaleur importante qui engendre une forte expansion du milieu gazeux environnant. Ce phénomène peut être encore amplifié par les produits de la combustion. Si les gaz expansés sont enfermés dans un volume donné, il se produit une brusque augmentation de la pression. La sévérité de l'explosion est régie principalement par le matériau, la dimension des particules, la concentration des poussières en suspension et le temps d'ignition.
En règle générale, tous autres facteurs étant constants, la diminution de la dimension des particules a pour effet d'accroître la pression d'explosion et de diminuer les besoins énergétiques d'ignition. La dimension des particules est un facteur important qui conditionne les limites d'explosivité des milieux hétérogènes, et la granulométrie est un facteur à prendre en considération au même titre que la température, la pression et la concentration.

■ Porosité

Un corps est dit poreux quand il contient dans sa masse des espaces libres de matière. Ces trous peuvent être fermés et ne communiquer ni entre eux, ni avec l'extérieur. Le fluide contenu dans ces trous ne peut sortir que dans un temps très long. Il peut aussi se dilater ou se vaporiser sous l'effet de la chaleur et provoquer le délitage de la matière environnante. Les porosités ouvertes sont celles qui sont reliées entre elles ou avec l'extérieur par des canaux de dimensions variables. Les dimensions des cavités et des canaux ont une grande influence sur le mode de diffusion

du fluide contenu jusqu'à la surface du grain où il se vaporise. Dans la pratique, on rencontre, en séchage, surtout des phénomènes de porosités ouvertes mais les formes et les dimensions des pores et canaux sont extrêmement variées.

Cristallinité

La cristallinité se définit comme le rapport de la masse de matière pouvant entrer en solution dans le fluide que l'on veut extraire, à la masse totale de matière à sécher. Par exemple, un sel hydraté humide peut être totalement ou partiellement dissous dans son eau de constitution lors d'une variation de température. Le séchage d'un tel corps peut donc se présenter comme celui d'une suspension dans une solution saturée sans que la forme cristalline initiale intervienne.

Fragilité et plasticité

Les matériaux fragiles sont sensibles à la rupture résultant de la concentration des contraintes autour des imperfections. La rupture intervient dans la zone de déformation élastique. Les matériaux plastiques sont constitués de molécules qui peuvent glisser les unes par rapport aux autres sous l'effet d'une contrainte. On peut ainsi provoquer une déformation qui ne soit que partiellement récupérable sans qu'il y ait rupture. On dit que ces matériaux sont ductiles. Il existe évidemment un grand nombre de matériaux intermédiaires plus ou moins ductiles dont la rupture intervient plus ou moins loin dans la zone de déformation permanente.

Dureté

La dureté est la résistance d'un matériau à la déformation permanente. dans beaucoup de cas la dureté d'un matériau en surface diffère de la dureté en profondeur. Le temps de séchage est un facteur important pour la dureté superficielle. Le temps et les conditions de stockage jouent un rôle prédominant dans l'équilibre des duretés superficielle et interne.

Hygroscopicité

Beaucoup de matériaux ont une teneur de reprise d'humidité assez élevée et ont ainsi tendance à reprendre de l'humidité après séchage. Il importe

donc de les garder à l'abri de toute présence d'eau une fois le séchage effectué. Dans le cas contraire il est inutile de pousser le séchage au-delà de la teneur de reprise.

■ Aspect final du produit

La qualité de présentation du produit peut avoir un effet déterminant sur le choix d'un procédé de séchage. Par exemple un produit cristallisé (sucre, sel, etc.) soumis au frottement (sur les parois ou entre cristaux) voit les angles des cristaux se briser et ceux-ci peuvent prendre un aspect mat qui diminue sa qualité marchande par rapport aux cristaux brillants. Les qualités d'aspect peuvent être plus importantes que les qualités physiques ou chimiques des produits.

15.2 Modes de séchage

Le transfert de matière se produisant lors d'un séchage s'effectue par évaporation, par vaporisation ou par sublimation (voir lyophilisation, § 17.6).

Le séchage par évaporation ou par vaporisation s'obtient par chauffage de la matière humide. Il existe de très nombreux modes de séchage dont le choix dépend essentiellement du type de produit à sécher (état physique, texture, thermosensibilité, etc.). On distingue, selon le mode de chauffage utilisé :

- le séchage direct, appelé aussi séchage par convection ou par entraînement;
- le séchage indirect ou séchage par conduction ou par contact;
- le séchage par rayonnement;
- le séchage par pertes diélectriques.

Le mode de séchage par convection est le plus fréquemment utilisé, du fait que l'air traversant le séchoir assure à la fois le transfert thermique et l'évacuation des vapeurs produites. Les fluides couramment employés sont l'air chaud, la vapeur surchauffée, les gaz de combustion fournis par une source appropriée ainsi que des gaz inertes, comme l'azote, lorsque la substance est sensible à l'oxydation par l'oxygène de l'air. Si l'on a affaire

à des produits thermosensibles, le séchage peut être effectué à température plus basse, en opérant sous pression réduite.

15.2.1 Séchage direct ou par convection

C'est le mode de séchage utilisé par la très grande majorité des installations de l'industrie chimique.

L'échange thermique est obtenu par contact direct entre le solide humide et des gaz (air) chauds qui agissent comme moyen de transport pour le fluide évaporé. La circulation de l'agent séchant peut être naturelle ou forcée ; lorsque la matière à sécher et le gaz circulent dans le même sens, l'opération est appelée *antiméthodique*. Le mode de séchage *méthodique* (produit et agent sont de sens contraires) s'applique aux produits peu sensibles aux chocs thermiques.

Divers aménagements permettent d'améliorer l'efficacité du séchage : brassage du produit, retournement du produit, percussion de l'air sur le produit.

Lorsque le produit à sécher est au repos, la circulation du milieu séchant se fait, en général, parallèlement à la surface d'évaporation. Afin de diminuer le débit d'agent séchant, on utilise souvent le procédé à recyclage d'air, c'est-à-dire que l'on n'élimine qu'une partie de l'air d'échappement. Le reste est mélangé avec l'air frais, de manière à obtenir l'air de séchage.

Le bilan thermique se rapportant à un produit soumis au séchage (conditions constantes), pour la première période de séchage sera :

$$Q_{\text{conv}} + Q_{\text{cond}} + Q_r = Wq_v \qquad (15.1)$$

Dans le cas d'un séchage par convection uniquement ($Q_{\text{cond}} = 0$ et $Q_r = 0$), on peut utiliser l'équation classique concernant le transfert thermique par convection :

$$Q_{\text{conv}} = \alpha S(T_a - T_p) \qquad (15.2)$$

Avec α, le coefficient global d'échange thermique par convection, S la surface d'échange thermique entre produit et l'agent séchant et $(T_a - T_p)$ l'écart entre la température de l'air (ou gaz de séchage) et la température superficielle du produit à sécher.

Dans la pratique, les ordres de grandeur du coefficient global α sont les suivants :
– pour les produits granulaires : de 40 à 120 $W/m^2 \cdot K$,
– pour les produits pâteux : de 60 à 200 $W/m^2 \cdot K$,
– pour les liquides : de 150 à 400 $W/m^2 \cdot K$.

Remarque

La surface d'échange S n'est pas toujours très bien définie. Pour les produits granulaires dont la granulométrie n'est pas homogène, on choisit un diamètre moyen des particules. En divisant la répartition granulométrique en tranches, à chaque tranche correspond un diamètre moyen d_{pi} mais aussi un pourcentage X_i de la masse totale de l'échantillon sur laquelle l'analyse à été effectuée. De cette manière, le diamètre moyen des particules sera égal à :

$$d_{pm} = \frac{1}{\sum \frac{X_i}{d_{pi}}} \qquad (15.3)$$

En supposant que les particules sont sphériques, la surface spécifique de l'ensemble de particules sera alors :

$$a = \frac{6}{d_{pm}} \ (m^2/m^3) \qquad (15.4)$$

15.2.2 Séchage par contact indirect ou par conduction

L'échange thermique est obtenu par contact entre le solide humide et une paroi métallique (figure 15.2) réchauffée par un fluide (eau, vapeur, etc.). Le liquide évaporé est éliminé par aspiration sous vide ou bien par émission de gaz de transport. Pour disposer d'un bon transfert de chaleur entre la matière et la paroi chauffante, il faut appliquer cette méthode aux produits liquides, solides pâteux, pulvérulents ou en suspension, ainsi qu'aux matières en ruban : papier, tissu.

La température de la matière est supérieure à la température du bulbe humide correspondant à l'humidité du gaz porteur.

La surface d'échange thermique est fonction de la température de la paroi et de la capacité évaporatoire du produit. Plus le gradient de température

entre la paroi et le produit sera faible, plus la surface d'échange devra être importante, à même capacité évaporative. En séchage conductif, la diminution de la température de séchage s'obtient sous pression réduite.

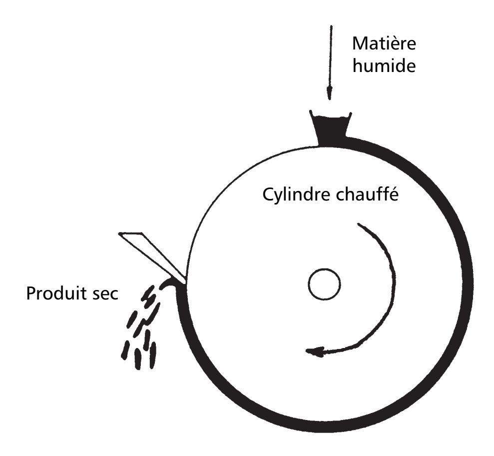


Figure 15.2 – Séchage par contact (conduction).

Le séchage sous vide est particulièrement intéressant si l'on traite des produits sensibles à l'oxydation lorsqu'ils sont chauffés.

15.2.3 Séchage par rayonnement

L'échange thermique est obtenu par absorption par le solide humide de chaleur émanant de rayons infrarouges ou bien par friction moléculaire du liquide contenu dans le solide humide soumis à un champ électromagnétique à haute fréquence (micro-ondes). Un exemple d'un tel séchage est donné par la figure 15.3.

Ce procédé est très efficace pour l'élimination de l'humidité lorsque les produits à sécher ne sont pas *thermosensibles*.

Le *rayonnement infrarouge* est appliqué dans de très nombreux procédés pour le séchage des papiers, cartons, textiles, etc.

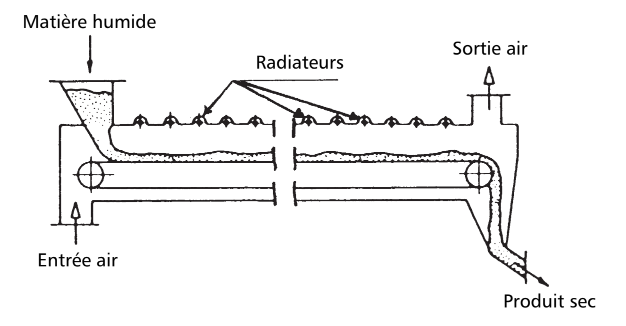


Figure 15.3 – Séchage par rayonnement.

15.2.4 Séchage par pertes diélectriques

Un diélectrique est un matériau ayant la particularité d'être un isolant électrique. Placé dans un champ électrique, les atomes ou les molécules constituant ce matériau se polarisent. Lorsque la polarité des électrodes est inversée, l'attraction des charges électriques change de direction, ce qui a comme conséquence une déformation de la matière qui, si elle est entretenue, provoque son échauffement.

Dans la pratique, on utilise le *chauffage par hautes fréquences* (10 à 300 MHz) et le *chauffage par micro-ondes* ou hyperfréquences (de 300 à 30 000 MHz).

On emploie les hautes fréquences en séchage des produits textiles en masse, biscuits après cuisson, produits pharmaceutiques, céramiques, etc.

Le chauffage des micro-ondes est utilisé pour :

– le séchage des colles sur papier et des films photographiques;

– le séchage, la cuisson et le frittage des céramiques.

15.2.5 Évaporation à sec

L'évaporation à sec d'une solution est un procédé de séparation d'un solide et d'un liquide qui combine la concentration par distillation et le séchage. Cette technique tend de plus en plus à remplacer la séquence d'opérations suivantes : concentration, refroidissement, filtration, séchage,

car tant les pertes en produit que les dépenses en main-d'œuvre et en énergie sont plus faibles. Elle se fait surtout dans le vide ; c'est le moyen le plus parfait et le plus économique, mais il exige un équipement spécial, étuves à vide, ou cylindres sécheurs au vide. De plus, tous les produits ne s'y prêtent pas. C'est une méthode qui convient pour les matières altérables par l'air ou par la chaleur. Certaines matières organiques en solution ne supportent pas sans altération l'action prolongée de la chaleur à température peu élevée, mais peuvent supporter une température plus élevée pendant un temps très court. On réalise alors, dans une même opération, l'évaporation et la dessiccation ; la méthode n'est applicable qu'à un petit nombre de cas particuliers, et plus spécialement aux solutions donnant par évaporation un produit amorphe et qui s'épaissit peu à peu avant la dessiccation complète. Les divers systèmes utilisés sont à cylindre ou à pulvérisation. Les cylindres, chauffés intérieurement, sont simples ou doubles. Les cylindres simples, tournant lentement autour de leur axe, plongent à leur partie inférieure dans le liquide à dessécher, ils entraînent une mince couche de solution qui s'évapore et sèche durant une rotation, puis la matière sèche est détachée par un racloir. Les cylindres doubles, tournant en sens inverse, fonctionnent de manière analogue ; ils reçoivent la matière à évaporer sur leurs parties supérieures voisines.

La pulvérisation du liquide à dessécher se fait à l'air comprimé ou bien par la force centrifuge. Dans le premier cas on entraîne les gouttelettes par un fort courant d'air chaud qui vient ensuite se détendre dans une chambre où les gouttelettes tombent sous forme de particules sèches quand le mouvement de l'air diminue. Dans le deuxième cas on fait arriver le liquide sur un disque horizontal tournant avec une grande vitesse (6000 à 10 000 tr/min.) ; le plan circulaire de gouttelettes formé autour du disque est saisi par l'air chaud arrivant par une cloche perforée placée au-dessous du disque, les gouttes sont solidifiées presque instantanément ; les particules solides tombées sur le plancher de la chambre sont poussées par des balais tournant vers une ouverture où elles tombent et sont enlevées par des vis d'Archimède. L'air humide sortant des chambres à pulvérisation passe encore dans les chambres de dépôt munies de parois filtrantes.

15.3 Cinétique du séchage

15.3.1 Vitesse de séchage

La diminution progressive du taux d'humidité dans le solide traité met simultanément en jeu une évaporation à la surface du solide et un flux interne de liquide, par diffusion ou capillarité, de l'intérieur vers la surface. Le processus de séchage comporte donc deux étapes fondamentales, à savoir :

– l'échange thermique, c'est-à-dire la transmission de la chaleur pour l'évaporation du liquide ;
– le transfert de masse ou le transfert de liquide dans le solide et sous forme vapeur à partir de la surface du solide.

La *vitesse de séchage spécifique* est définie comme le rapport entre la quantité d'humidité enlevée du produit à sécher par unité de temps et de surface de séchage :

$$\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t} = -m_s\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} = K_g(p_{s'} - p_v) \qquad (15.5)$$

avec X le taux d'humidité du produit (en kg eau/kg matière anhydre), K_g le coefficient global de transfert de matière qui peut être déterminé expérimentalement ou évalué par relations faisant intervenir les critères de similitude, m_s la masse de solide à sécher et $\Delta p = p_{s'} - p_v$ la différence entre la pression des vapeurs saturées dans la couche d'air à la surface du produit humide et la pression partielle des vapeurs dans l'air en circulation, en millibars.

Un processus de séchage peut être illustré par différents diagrammes :

– diagramme taux d'humidité/temps de séchage (*courbe de séchage*) ;
– diagramme débit de séchage/taux d'humidité (*courbe de la vitesse de séchage*) ;
– diagramme température du matériel/taux d'humidité (*courbe de température*).

Dans la figure 15.4 sont représentées les courbes qui donnent la variation dans le temps de l'humidité X (en pourcentage du poids de matière sèche), de la vitesse de séchage ainsi que de la température de la matière,

en considérant constantes la température T_a et l'humidité relative φ de l'agent de séchage.

On y remarque plusieurs phases pendant une opération de séchage :

– phase transitoire de mise en température du produit (AB),

– phase à vitesse de séchage constante (BC),

– phase à vitesse de séchage décroissante (CD),

avec C, le *point critique du séchage*, qui marque la fin de la période de séchage à vitesse constante (*humidité critique* X_{cr}). Après le point C, la température du produit à sécher commence à croître, tandis que la vitesse de séchage diminue. On définit ainsi la période de séchage à vitesse décroissante, période qui se termine par une vitesse de séchage nulle quand le matériel atteint *l'humidité d'équilibre* X_e.

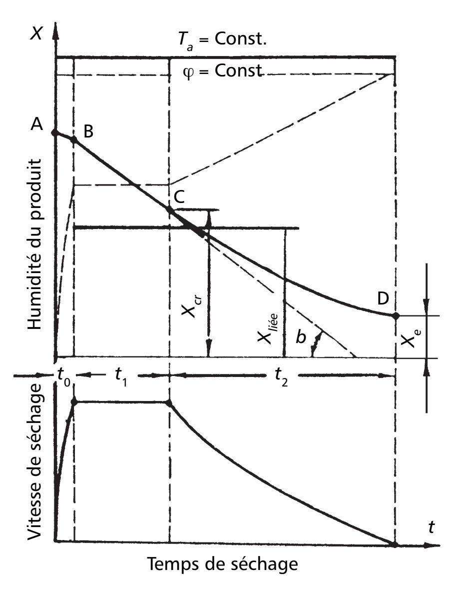


Figure 15.4 – Variation de l'humidité, de la température et de la vitesse de séchage en fonction du temps.

Durant la période de vitesse constante, la totalité de la surface utile du solide est couverte d'un film liquide soumis à l'évaporation et renouvelé par le flux interne. La période de vitesse décroissante apparaît ensuite, lorsque la surface couverte d'un film liquide diminue à la suite de l'abaissement général de la teneur en eau ou parce que le solide, peu poreux, laisse difficilement s'écouler vers sa surface externe le liquide qu'il retient prisonnier.

La courbe de température est importante pour les produits thermosensibles dont la qualité dépend de la température du procédé de séchage ; ainsi, on dispose d'une information sur la température de l'agent de séchage dans la période à vitesse constante.

15.3.2 Durée de séchage

Étant donné la forme de la courbe de séchage, le temps de séchage doit être déterminé séparément pour les deux phases de séchage.

La durée de séchage pendant la phase à vitesse constante (première période) peut être calculée, pour un sécheur fonctionnant en continu, en effectuant un bilan sur un élément de l'appareil :

$$t_1 = \left(\frac{m_s}{Sk_{ev}}\right)(X_i - X_{cf}) \qquad (15.6)$$

avec m_s la masse du produit à sécher, $S = am_s/\rho_{app}$ la surface soumise au séchage, et k_{ev} la vitesse d'évaporation.

La vitesse d'évaporation ou *le coefficient d'évaporation* de l'eau sur la surface humide du produit (dans la première période de séchage) k_{ev} (en kg/m^2·s) peut se calculer avec la formule :

$$k_{ev} \quad 0{,}0016 w_a^{0,8} \Delta p \qquad (15.7)$$

dans laquelle w_a est la vitesse de l'air à la surface du produit à sécher, $\Delta p = p_{s'} - p_v$ la différence entre la pression des vapeurs saturées dans la

couche d'air à la surface du produit humide et la pression partielle des vapeurs dans l'air en circulation (en millibar).

L'équation permettant le calcul de la durée de séchage pendant la phase à vitesse décroissante fait appel à la diffusivité effective D_{ef} (déterminée expérimentalement) :

$$t_2 = \left(\frac{d_p^2}{4\pi^2 D_{ef}}\right) \ln\left[\frac{(X_{cr} - X_e)}{(X_f - X_e)}\right] \tag{15.8}$$

La durée de séchage totale est évidemment égale à la somme des temps de séchage t_1 et t_2 (quand la phase à vitesse constante existe).

15.4 Principes de calcul des sécheurs

La forme physique du matériau à sécher, sa forme finale et le contenu d'humidité à prélever déterminent :

– le type de sécheur à employer;
– les dimensions de l'équipement;
– les valeurs des paramètres à l'entrée, respectivement à la sortie, pour l'air et la matière à sécher;
– l'agent de séchage et la quantité de chaleur nécessaires pour effectuer l'opération.

Normalement, on dispose des données suivantes :

– le type de sécheur;
– le débit de produit sec à obtenir;
– l'humidité du produit à l'entrée et à la sortie de l'appareil;
– les températures du produit à l'entrée et à la sortie du sécheur;
– l'humidité de l'air à son admission dans le sécheur.

La procédure de calcul doit suivre les étapes suivantes :

– le calcul, basé sur le bilan de matière et de chaleur, de la température et de l'humidité de l'agent de séchage;
– le calcul de la force motrice du processus;

– le calcul des coefficients de transfert de masse et de chaleur ;
– le calcul, sur la base des relations de la cinétique de séchage pour le transfert de matière et de chaleur, de la surface de transfert.

15.4.1 Équations de base

Les relations écrites par la suite concernent un sécheur fonctionnant en continu, quand l'opération a lieu avec un débit G_h de matière humide :

$$G_h = G_s(1 + X) \tag{15.9}$$

Le débit de produit sec sera :

$$G_s = \frac{G_h}{(1+X)} \tag{15.10}$$

Le débit d'eau évaporée s'exprime par :

$$W = G_s(X_1 - X_2) \tag{15.11}$$

La teneur en humidité du produit peut être aussi définie sur la base d'une matière humide :

$$X' = \frac{G_h - G_s}{G_h} \tag{15.12}$$

où X' et X sont reliés par l'équation :

$$X' = \frac{X}{(1+X)} \tag{15.13}$$

ce qui nous permet de déterminer le débit d'eau évaporée avec la relation :

$$W = W_1 - W_2 = \frac{G_s X_1'}{(1 - X_1')} - \frac{G_s X_2'}{(1 - X_2')} \tag{15.14}$$

avec :

$$W_1 = \frac{G_s X_1'}{(1 - X_1')} \tag{15.15}$$

$$W_2 = \frac{G_s X_2'}{(1 - X_2')} \qquad (15.16)$$

$$W = G_h \frac{(X_1' - X_2')}{(1 - X_2')} \qquad (15.17)$$

La force motrice du processus de séchage (première période) peut s'exprimer sous les deux formes suivantes :

– en tant que différence entre la température de l'air et la température de la surface du matériel humide égale à la température du thermomètre humide T_h :

$$\Delta T = T_a - T_h \qquad (15.18)$$

où la grandeur ΔT s'appelle également le *potentiel du séchage* ;

– en tant que différence entre l'humidité de l'air saturé Y_s (couche à la surface) et l'humidité Y_c au centre du courant d'air :

$$\Delta Y = Y_s - Y_c \qquad (15.19)$$

La force motrice moyenne se détermine avec les expressions :

$$\Delta T_m = \frac{(\Delta T_1 - \Delta T_2)}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} \qquad (15.20)$$

$$\Delta Y_m = \frac{(\Delta Y_1 - \Delta Y_2)}{\ln\left(\frac{\Delta Y_1}{\Delta Y_2}\right)} \qquad (15.21)$$

dans lesquelles :

$$\Delta T_1 = T_{a1} - T_h \quad \text{et} \quad \Delta T_2 = T_{a2} - T_h$$
$$\Delta Y_1 = Y_s - Y_1 \quad \text{et} \quad \Delta Y_2 = Y_s - Y_2$$

Le rendement thermique d'un sécheur se définit par la relation :

$$\eta_{th} = \frac{q_e}{q_{sp}} \qquad (15.22)$$

avec q_v l'enthalpie d'évaporation de l'eau, déterminée à la température de la surface du produit humide (température du thermomètre humide) (en J/kg), q_{sp} la consommation spécifique de chaleur dans le sécheur (en J/kg).

15.4.2 Bilan de matière

Ce bilan nous permet de calculer le débit de liquide enlevé à la matière à sécher ainsi que le débit d'agent de séchage. Il est possible d'écrire, d'après la figure 15.5 :

$$G(X_1 - X_2) = L(Y_2 - Y_0) \tag{15.23}$$

où GX_1, GX_2 sont les débits massiques d'humidité introduite, respectivement éliminée avec le solide, LY_0, LY_2, les débits massiques d'humidité introduite, respectivement éliminée avec le gaz.

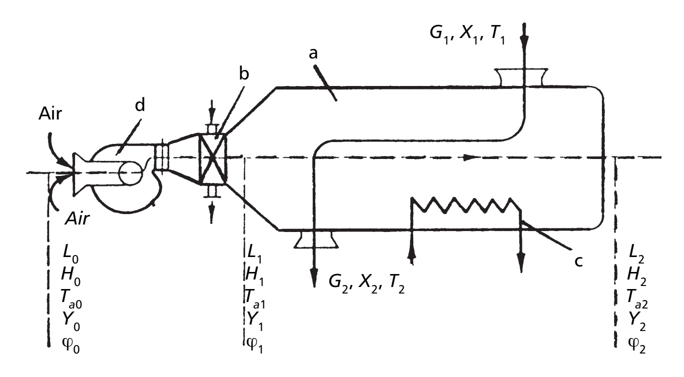


Figure 15.5 – Schéma de principe pour le bilan matière et thermique (séchage par convection) : a) chambre de séchage; b) préchauffeur; c) chauffage d'appoint; d) ventilateur.

Étant donné que l'humidité de l'agent de séchage est le même à l'entrée et à la sortie du réchauffeur, on a $Y_1 = Y_0$. Il s'ensuit que le débit du liquide à éliminer est :

$$W = G(X_1 - X_2) = L(Y_2 - Y_1) \tag{15.24}$$

Le débit masse d'agent de séchage nécessaire à effectuer l'opération sera :

$$L = W/(Y_2 - Y_1) \tag{15.25}$$

15.4.3 Bilan thermique

L'équation du bilan thermique pour une installation théorique a la forme :

$$L_0 H_0 + Q = L_1 H_1 = L_2 H_2 \tag{15.26}$$

avec Q, la quantité de chaleur nécessaire pour le chauffage de l'agent de séchage, $L_0 H_0$, le flux de chaleur apporté par le gaz à l'entrée dans le réchauffeur.

Puisque l'on considère l'hypothèse d'une installation théorique, $L_0 = L_1 = L_2$, d'où il résulte que : $H_1 = H_2$ = constante, donc le processus de séchage a lieu avec une enthalpie constante.

La quantité de chaleur Q sera :

$$Q = L(H_1 - H_0) = L(H_2 - H_0) \tag{15.27}$$

Pour obtenir l'élimination de 1 kg de vapeur d'eau, on doit fournir le flux de chaleur :

$$q = \frac{Q}{W} = \frac{L(H_2 - H_0)}{W} \tag{15.28}$$

d'où, en tenant compte de (15.24) :

$$q = \frac{(H_2 - H_0)}{(Y_2 - Y_1)} \tag{15.29}$$

et, puisque $Y_1 = Y_0$, on a :

$$q = \frac{(H_2 - H_0)}{(Y_2 - Y_0)} \tag{15.30}$$

15.5 Appareillages et applications

Les constructeurs proposent une grande variété d'appareils qui, même regroupés par familles technologiques, présentent encore des différences, ne serait-ce que dans leur conception mécanique. Par ailleurs, l'opération de séchage met en œuvre, outre le sécheur lui-même, un ensemble d'équipements annexes nécessaire au bon fonctionnement du sécheur et dont la nature dépend du mode de séchage retenu.
Il est possible de classer les séchoirs de différentes façons selon les critères retenus, par exemple :
– selon le mode de mise en œuvre, en séchoirs discontinus (chargement et déchargement par intermittence) et en séchoirs continus (chargement et déchargement en continu et automatiques) ;
– selon le mode de transmission de la chaleur (convection, conduction, rayonnement, etc.) ;
– selon la pression régnant dans l'enceinte de séchage (pression atmosphérique ou vide partiel, etc.).

Si l'on adopte comme critère de base le mode de transmission de la chaleur, on peut citer les types d'appareils suivants.

15.5.1 Appareils à contact direct

■ Avec fonctionnement en continu

– À plateaux ou disques (turbo-sécheurs), pour tonnage réduit et durée de séchage longue.
– Pneumatiques (*flash dryers*), pour produits pâteux extrudables ou émiettables (farine et céréales, sucre, argiles, etc.).
– Rotatifs, pour matériaux pulvérulents (charbon, minerai, argile, sable, etc.).
– À ailettes, pour divers produits granulés.
– Atomiseurs, pour séchage et mise en forme des solides en suspension (industrie pharmaceutique).
– À tunnel (parmi les plus utilisés), pour produits solides ou pâteux, en gros tonnage.
– À lit fluidisé, pour produits pâteux étendables ou pulvérisables (gâteau de filtration, tourteau).

Avec fonctionnement en discontinu

– Armoires-étuves à plans, pour produits chers et/ou purs, de tonnage modeste.
– Armoires-étuves à réservoirs, pour produits divers, en petite quantité.
– À lit fluidisé, pour divers produits granulés, en petite quantité.

15.5.2 Appareils à contact indirect

Avec fonctionnement en continu

– À cylindres, pour produits visqueux ou pâteux étalables en film mince (industrie agroalimentaire).
– À tambours rotatifs, pour produits moulés d'origine et de nature diverses (alimentaire, minérale, chimique), minéraux, supports imprimés.
– À vis chauffantes, pour produits granulables et solides divisés (pigments, minerais concassés, sels chimiques, engrais, etc.).
– À tubes ou disques (exigences particulières).
– À table vibrante (exigences particulières).

Avec fonctionnement en discontinu

– À réservoirs agités, pour produits thermosensibles.
– Par congélation (voir lyophilisation, § 17.6).
– Rotatifs sous vide, pour produits pulvérulents et solides divisés.
– À plateaux ou disques sous vide (exigences particulières).

15.6 Choix du procédé de séchage

De nombreux types de sécheurs pouvant être aptes à sécher un même produit, le choix du procédé devra être opéré en fonction de certains facteurs :
– nature du produit : solide, liquide, pâte, poudre, cristaux;
– taux d'humidité initial et final;
– paramètres relatifs au produit : pourcentages de fines et répartition granulométriques;
– débit de produit exigé;
– capacité thermique du produit;

– nature de l'humidité ;
– sécurité de l'opération de séchage : toxicité, inflammabilité, danger d'explosion.

15.6.1 Sécheur pneumatique

Les matériaux qui peuvent être transportés pneumatiquement, peuvent également être séchés en même temps. Ainsi ce dispositif (figure 15.6) a trouvé de nombreuses applications dans l'industrie alimentaire (lait en

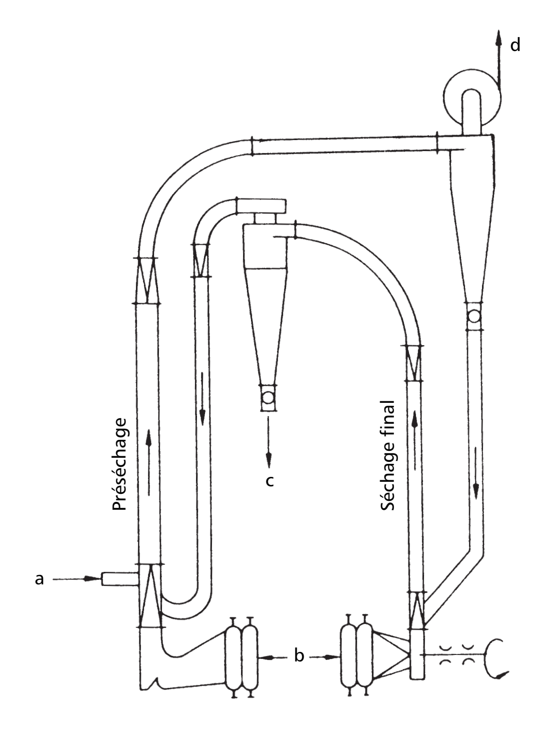


Figure 15.6 – Sécheur pneumatique à deux étages :
a) matière humide; b) air frais; c) produit sec; d) sortie air.

poudre, soupes), permettant l'obtention de poudres fines de granulométrie régulière, et de structures poreuses.

15.6.2 Sécheur à compartiments

Il est généralement un caisson de forme parallélépipédique, dont les parois sont isolées du point de vue thermique. Le produit solide à sécher est étalé, en couches aussi régulières que possible, sur des étagères (plateaux); l'air préchauffé est soufflé sur la matière, *en léchant* la surface du produit (figure 15.7). La vitesse de séchage dépend de l'épaisseur du produit. Le sécheur à compartiments est utilisé particulièrement pour les produits pâteux, granuleux ou encore les gâteaux de filtration.

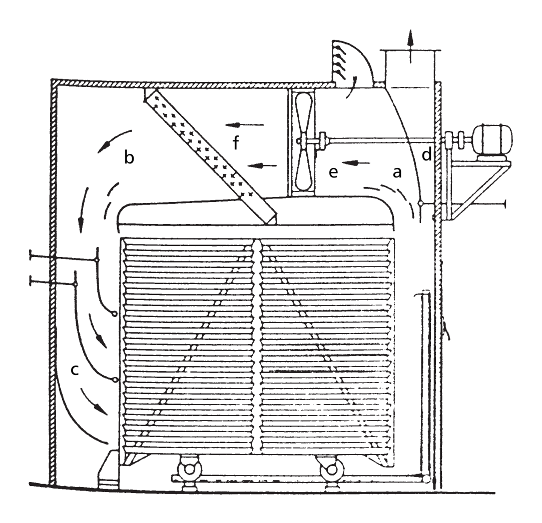


Figure 15.7 – Sécheur à compartiments : a), b), c) vannes tournantes; d) sortie air; e) ventilateur; f) préchauffeur.

15.6.3 Sécheur à lit fluidisé

Il est caractérisé par son efficacité très élevée. Le matériel à sécher parcourt horizontalement le fond d'un canal, à travers lequel de l'air est

insufflé (figure 15.8). Le débit d'air est suffisant pour soulever légèrement les grains à sécher, et ainsi les fluidiser. L'écoulement des grains de l'entrée vers la sortie est en général réalisé par une vibration longitudinale du canal, dont on peut faire varier l'amplitude pour modifier le temps de séjour des grains dans le sécheur.

Les données expérimentales ont montré que la vitesse optimale du fluide de séchage doit se situer entre 2 et 3 fois la vitesse de fluidisation.

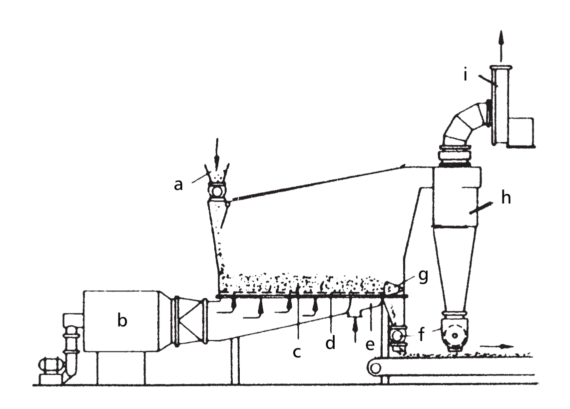


Figure 15.8 – Sécheur à lit fluidisé : a) lit fluidisé; b) préchauffeur; c) alimentation solide; d) distributeur de gaz; e) zone de refroidissement; f) sortie produit; g) contrôle niveau; h) cyclone; i) ventilateur.

15.6.4 Sécheurs à cylindres

Ils sont constitués par un certain nombre de cylindres métalliques creux, animés d'un lent mouvement de rotation autour de leur axe horizontal; la paroi extérieure est chauffée intérieurement par de l'eau chaude ou de la vapeur d'eau (figure 15.9). Ils servent au séchage de matières pouvant être disposées en une couche mince, d'épaisseur régulière (fine pellicule ou matières en ruban).

Les sécheurs sont alimentés par pulvérisation, par rouleau ou par immersion.

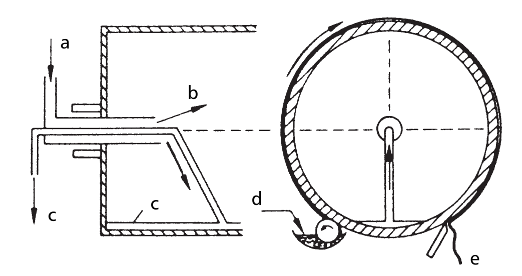


Figure 15.9 – Sécheur monocylindrique avec alimentation par rouleau : a) vapeur surchauffée; b) vapeur; c) condensat; d) matière liquide; e) produit sec.

Le diamètre D (en m) du cylindre peut se déduire avec la relation :

$$D = G/60\pi kL\delta\rho_s n \qquad (15.31)$$

où

- G est le débit horaire de matériau séché (en kg/h);
- k le coefficient qui prend en considération le degré de distribution du produit sur le cylindre (k compris entre 0,8 et 0,9);
- L la longueur du cylindre (en m);
- δ l'épaisseur de la couche de matériau sur le cylindre (en m);
- ρ_s la densité du matériau étalé sur le cylindre (en kg/m^3);
- n le nombre de tours du cylindre (en tr/min).

La consommation de vapeur S, en kg/h, se calcul à partir de la formule ci-après, en supposant que les poids de la matière traitée, à l'état humide et à son état sec, sont connus :

$$S = (f/h_v)[(G_1 - G_2)q_v] + c_{ps}G_2(T_2 - T_1) \qquad (15.32)$$

avec

- f un facteur relatif aux cylindres sécheurs;
- h_v l'enthalpie de la vapeur à la pression d'utilisation, en kJ/kg;
- G_1 et G_2 le débit massique du produit traité à l'état humide, respectivement sec (en kg/h);
- q_v la valeur moyenne de la chaleur totale nécessaire pour vaporiser 1 kg d'eau d'humidité environ 2 550 kJ;

- c_{ps} la chaleur spécifique moyenne du produit traité (en kJ/kg) ;
- T_1 et T_2 la température du produit à la fin, respectivement au début du processus de séchage (en °C).

15.6.5 Sécheur à tambour

Il est formé d'un tube dont la longueur peut aller de 5 à 30 m pour un diamètre de 0,5 à 3 m. Il convient surtout pour le séchage des solides en grains et le séchage de certaines suspensions. La progression se fait en raison de l'inclinaison et de la rotation. À l'intérieur du tambour sont disposées des chicanes de types diverses : ailettes, cloisons, etc. (figure 15.10). Un ventilateur envoie à l'intérieur du tambour un courant d'air chaud.

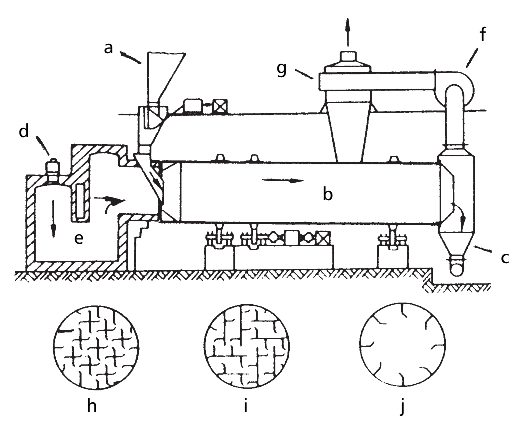


Figure 15.10 – Sécheur à tambour : a) alimentation; b) tambour; c) sortie produit sec; d) brûleur; e) chambre de combustion; f) ventilateur; g) cyclone; h) ailette de formes croisées; i) ailettes carrées; j) ailettes radiales.

15.6.6 Sécheur hélicoïdal

Il convient particulièrement bien à la déshydratation, au réchauffement et au refroidissement en continu de produits pulvérulents ou granulés,

susceptibles d'être convoyés pneumatiquement, tels que : farines, amidons, dextrine, poudre de coffrage.

Grâce au temps de séjour bien défini, ainsi qu'à la rapidité de réchauffement de quelques secondes, ce sécheur assure une teneur finale homogène du produit. Son efficacité importante résulte du volume d'air de convoyage réduit, de l'excellent transfert d'énergie par conduction, et de sa faible consommation d'énergie (figure 15.11).

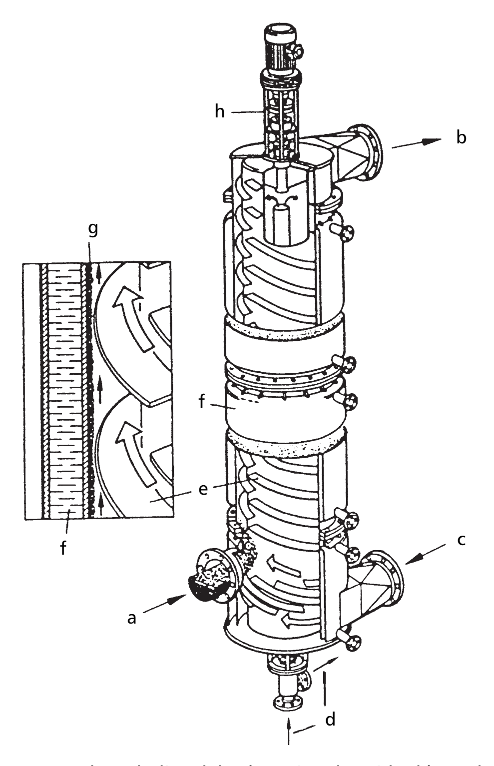


Figure 15.11 – Sécheur hélicoïdal : a) matière humide; b) produit sec; c) air de convoyage; d) fluide de chauffage; e) tôle de guidage d'air; f) double enveloppe chauffante; g) couche de produit; h) entraînement du noyau intérieur.

15.6.7 Sécheur rotatif sous vide partiel

Dans ce dispositif, où la matière humide est constamment agitée et mélangée, le transfert de chaleur se fait à la fois par conduction et par rayonnement. Le chauffage est assuré par un fluide thermique circulant dans la double enveloppe de l'enceinte (figure 15.12).

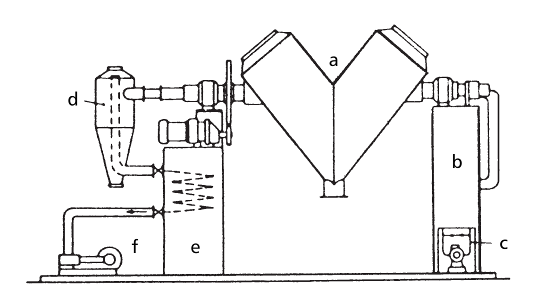


Figure 15.12 – Sécheur rotatif sous vide partiel :
a) enceinte en rotation; b) préchauffeur; c) pompe;
d) séparateur de poussière; e) condenseur; f) pompe à vide.

16 • ABSORPTION

16.1 Généralités

L'*absorption* consiste en un transfert de matière entre une phase gazeuse et une phase liquide, cette dernière étant constituée d'un corps pur ou d'un mélange de plusieurs substances (*solvant*). Par ailleurs, on admet que la phase gazeuse est formée uniquement par deux composants, celui qui est en transfert, ou *soluté*, et le gaz porteur, inerte ou *diluant*.

La récupération, souvent nécessaire, de la substance qui s'est dissoute dans le liquide, est appelée *désorption*.

L'absorption se réalise en mettant en contact le gaz contenant le soluté et le solvant pendant tout le temps nécessaire au transfert, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'équilibre de concentration entre les deux phases soit atteint.

L'opération consiste à laver un mélange gazeux par un liquide, dans le but de dissoudre l'un des constituants gazeux dans le liquide. L'absorption est utilisée pour la purification des gaz (lavage), ou pour la séparation de mélanges gazeux. Le composé dissous peut être récupéré, par exemple, par distillation, et le solvant recyclé.

Comme la distillation, l'absorption met en jeu le contact et l'échange de matière entre une phase gazeuse et une phase liquide. L'équipement correspondant peut servir indifféremment à l'une ou l'autre des opérations.

L'absorption peut être purement physique ou s'accompagner d'une *réaction chimique* (absorption avec réaction) ; le premier cas est, par exemple, celui de l'absorption des hydrocarbures légers dans un solvant constitué par des hydrocarbures moins volatils. Le phénomène ne dépend que des équilibres liquide-vapeur comme dans la distillation.

Assez courante dans l'industrie, la réaction chimique d'un ou de plusieurs constituants du mélange gazeux peut se produire avec le solvant (absorption du chlore par de l'eau) ou avec un soluté dissous dans le solvant (absorption de CO_2 et de H_2S par de l'eau).

Les absorptions avec réaction chimique nécessitent toujours une désorption par stripage à la vapeur ou par distillation, dont le coût peut devenir prohibitif dans certains cas.

Le processus d'absorption physique est préféré quand :

– le mélange de gaz d'alimentation et le constituant à absorber sont présents en grande quantité, à pression élevée;
– la fraction de gaz non absorbée doit présenter une très grande pureté;
– un ou plusieurs constituants absorbés sélectivement doivent être obtenus soit sous forme enrichie, soit sous forme pure;
– le soluté doit faire l'objet d'une opération de synthèse ultérieure.

L'absorption par réaction chimique est adoptée si :

– la récupération du solvant n'exige pas une grande quantité d'énergie;
– les constituants devant être séparées sont fortement acides et subissent une réaction thermique réversible avec le solvant;
– les constituants à séparer à partir du mélange d'alimentation sont présents en faible concentration sous une basse pression.

■ Choix du solvant d'absorption

Si le but de l'opération est de produire une solution spécifique, par exemple la fabrication d'acide hydrochlorique, le solvant est spécifié par la nature du produit. Par contre, si le but recherché est de récupérer ou éliminer un constituant d'un mélange gazeux, alors plusieurs choix sont possibles. Dans ce cas, quelques caractéristiques du solvant sont à prendre en considération. Il est question :

– du pouvoir solvant ou de la solubilité du gaz, afin de disposer d'un taux d'absorption élevé, et ainsi d'utiliser une plus petite quantité de solvant;
– de la volatilité, car une pression de vapeur basse est souhaitée pour éviter la perte de solvant avec le gaz saturé;

– de la viscosité, puisqu'un solvant moins visqueux est préféré dans le but d'éviter l'engorgement et la chute de pression dans le dispositif de pompage ;
– de la résistance à la corrosion, afin d'éviter des matériaux très chers ;
– l'utilisation, si possible, des produits non inflammables, non toxiques et chimiquement stables ;
– de son prix et de sa possibilité de récupération.

16.2 Équilibre gaz-liquide

Dans un système gaz-liquide en contact s'établit un équilibre macroscopique qui dépend de la nature des phases en contact, de la température et de la pression. Le gaz se dissout dans le liquide jusqu'à ce que la concentration d'équilibre soit atteinte ; si la concentration de gaz dissous dans le liquide est supérieure à celle d'équilibre, l'excès de gaz passe en phase gazeuse.

Ainsi pour un certain gaz en contact avec un liquide, la concentration à l'équilibre est une fonction de la pression et de la température :

$$C = f(p,T) \tag{16.1}$$

À température constante, la relation (16.1) correspond à la loi de Henry (la pression du gaz est proportionnelle à sa fraction molaire dans le liquide) :

$$p_A = H_A X_A \tag{16.2}$$

où la constante de Henry H_A a les dimensions d'une pression.

En tenant compte de la loi de Dalton, selon laquelle, dans un mélange, le rapport de la pression partielle d'un constituant à la pression totale est égal à la fraction molaire du constituant $p_A/p = Y_A$, l'équation (16.2) devient :

$$pY_A = H_A X_A \tag{16.3}$$

avec Y_A la fraction molaire du constituant A dans la phase gazeuse.

Par conséquent, la courbe de distribution sera une droite, dont la pente H_A/p est égale au coefficient de partage du soluté A.

Si la loi de Henry n'est pas valable, on peut tracer la courbe d'équilibre à partir de l'égalité des fugacités entre les phases liquide et gazeuse.

Si le soluté est transféré à partir du liquide vers la phase vapeur, le processus est appelé *stripping* (dégazage) ; la droite opératoire est située au-dessous de la droite d'équilibre (figure 16.1.b).

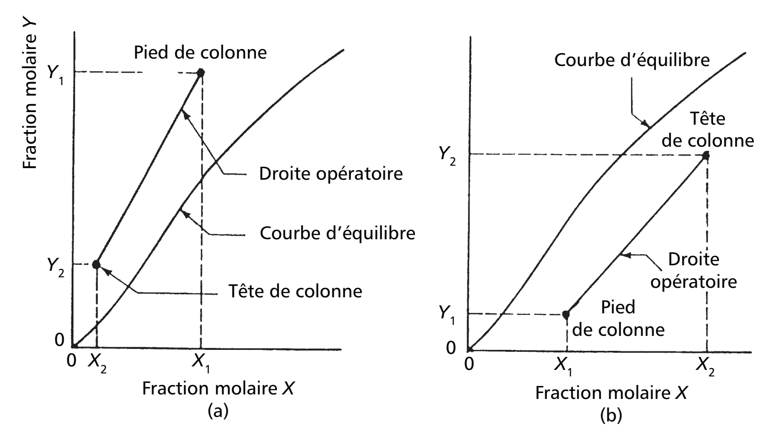


Figure 16.1 – Diagramme d'équilibre et droite d'opération pour : a) l'absorption ; b) le stripping.

La *fugacité* f_A du corps A dans un mélange gazeux remplace la pression réelle pour exprimer la différence de comportement du gaz ou du mélange gazeux par rapport au gaz parfait. Ayant la dimension d'une pression, le rapport fugacité/pression est appelé *coefficient de fugacité* ou *fugacité relative* :

$$\gamma = f/p \qquad (16.4)$$

Comme le gaz tend vers l'état parfait lorsque $p \to 0$, $f/p \to 1$. Ainsi γ caractérise l'écart à la perfection du gaz réel.

Bien que l'on puisse aussi représenter l'équilibre gaz-liquide dans un diagramme triangulaire équilatéral classique dont les sommets correspondent aux trois éléments soluté, diluant et solvant, les diagrammes de distribution sont pratiquement les seuls utilisés.

16.3 Calcul des colonnes d'absorption

16.3.1 Absorption discontinue

Le solvant est chargé dans le soubassement de la colonne et il revient en permanence en tête de colonne grâce à une pompe à travers l'échangeur qui permet d'éliminer la chaleur apportée par l'absorption. Le gaz à traiter est introduit en fond de colonne et sort en tête. Le solvant se charge progressivement en composants absorbables ; quand il est saturé, on le remplace par du solvant neuf.

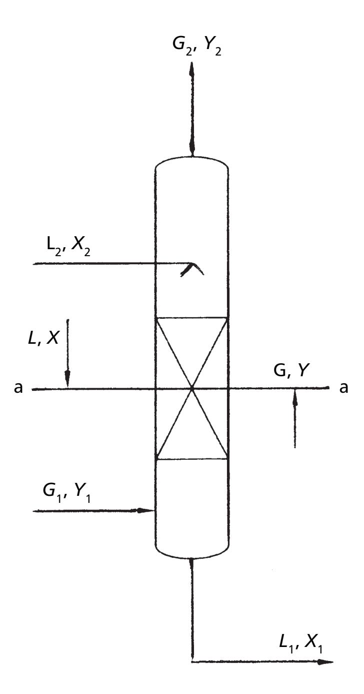


Figure 16.2 – Schéma du bilan de matière dans la colonne d'absorption.

Le choix des conditions opératoires est fonction de la solubilité des gaz qui augmente quand leur pression partielle augmente. On a donc toujours intérêt à faire fonctionner les colonnes d'absorption à la pression la plus haute possible. Ce sera en général la pression à laquelle le gaz à traiter est disponible.

La solubilité du gaz est d'autant plus grande que la température du solvant est plus faible. En conséquence, dans les installations de traitement de gaz comprenant une colonne d'absorption et une colonne de régénération, on refroidit toujours le solvant régénéré en réchauffant la solution qui sort en fond de l'absorbeur. La température optimale d'introduction du solvant est déterminée par des considérations économiques.

La figure 16.2 illustre le schéma d'une colonne dans laquelle les deux phases, mélange gazeux et solvant liquide, circulent à contre courant. Le mélange gazeux G (constituant soluble ou soluté A et gaz inerte ou diluant B) entre en bas de la colonne, abandonne une partie de A (absorbée par le solvant) et sort par l'extrémité supérieure. Introduite au sommet de l'appareil, la phase liquide L s'enrichit progressivement en constituant A et s'évacue en bas de la colonne.

En connaissant le débit molaire G du mélange gazeux, la fraction molaire de gaz à traiter Y_1 et la fraction molaire du liquide à l'entrée X_2, les degrés de liberté sont le débit molaire L du liquide et le nombre d'étages idéaux; pour L donné, on doit déterminer le nombre d'étages théorique N_{th}.

16.3.2 Bilan de matière

Pour le constituant soluble A, l'équation bilan de toute la colonne s'exprime comme :

$$N_A = G(Y_1 - Y_2) = L(X_1 - X_2) \tag{16.5}$$

où N_A est le débit molaire de constituant A absorbé dans la colonne (en mol/s); G le débit molaire du mélange gazeux (en mol/s); L le débit molaire du liquide absorbant (solvant) (en mol/s); X le rapport molaire du constituant A dans la phase liquide (en mol/mol de solvant); Y le rapport molaire du constituant A dans la phase gazeuse (en mol/mol de composant B). Les indices 1 et 2 se rapportent aux deux extrémités de la colonne.

Pour une partie de la colonne uniquement, située entre une section horizontale quelconque et le sommet de la colonne, le bilan s'écrit :

$$G(Y - Y_2) = L(X - X_2) \tag{16.6}$$

avec X et Y pris dans la section considérée.

Il résulte pour l'équation de bilan des matières :

$$\frac{L}{G} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2} = \frac{Y - Y_2}{X - X_2} \tag{16.7}$$

Le diagramme de la figure 16.3, en coordonnée X et Y est utilisé pour le calcul graphique d'une colonne à absorption. On y représente la courbe

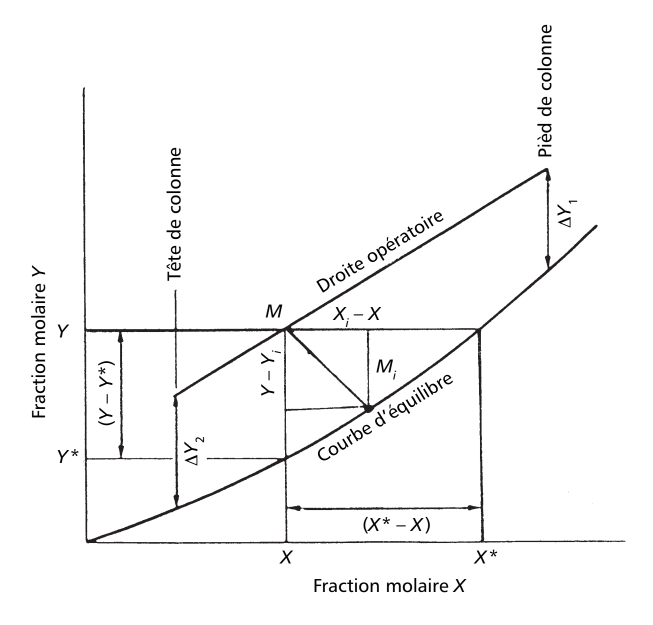


Figure 16.3 – Diagramme d'équilibre pour le calcul des colonnes d'absorption.

d'équilibre selon la loi de Henry, qui dans les coordonnées du diagramme se présente sous la forme :

$$\frac{Y}{1+Y} = \frac{H}{P}\frac{X}{1+X} \tag{16.8}$$

où :

$$Y = \frac{\alpha X}{1+(1-\alpha)X} \tag{16.9}$$

Avec $\alpha = H/P$.

Le domaine situé au-dessus de la courbe représentant l'état d'équilibre du système gaz-liquide est caractérisé par une concentration de la phase gazeuse supérieure à la concentration d'équilibre ($Y > Y_i$) ; il s'ensuit une absorption du gaz soluble dans le liquide. De même, un point situé sous la courbe d'équilibre, avec $Y < Y_i$, a une tendance à la désorption du gaz soluble dans le liquide.

La droite d'opération tracée sur le même diagramme, correspondant à l'équation (16.7), relie les points de coordonnées X_1Y_1 (extrémité inférieure de la colonne) et X_2Y_2 (sommet de la colonne). Dans le cas de l'absorption, cette droite se trouve au-dessus de la ligne d'équilibre, alors que pour la droite de désorption, elle est placée en dessous. Au point 1, les deux phases sont riches en constituant soluble, tandis qu'au point 2 les mêmes phases se sont appauvries; Généralement, $X_2 > 0$, car à l'entrée dans la colonne le solvant (souvent recyclé) contient du gaz absorbé dans un cycle antérieur.

Un point M sur la droite opératoire donne la composition des phases à un certain niveau de la colonne, tandis que pour le même point, les conditions à l'interface sont exprimées par le point M_i situé sur la courbe d'équilibre; le point M_i résulte de l'intersection de la ligne de pente (k_l'/k_g'), à partir de M, avec la courbe d'équilibre.

16.3.3 Valeur minimale du rapport L_{min}/G

L'analyse de l'équation (16.7) montre que la pente de la droite opératoire est égale au rapport L/G, c'est-à-dire à la consommation spécifique de solvant (mol de solvant/mol de gaz inerte B).

Si l'on suppose connues la concentration initiale Y_1 et finale Y_2 du gaz ayant le débit G et la concentration initiale du solvant X_2, la position de la droite opératoire est définie soit par le débit L, soit par la concentration finale X_1 du solvant.

Pour les valeurs de G, Y_1, Y_2 et X_2 fixées, la valeur de X_1 augmente quand le débit de solvant L diminue.

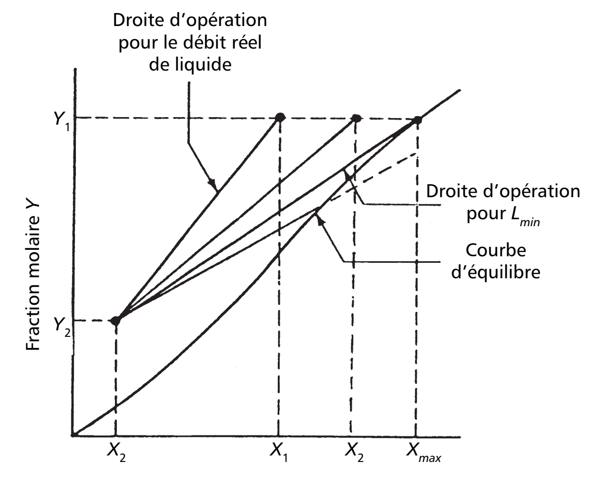


Figure 16.4 – Valeur minimale du rapport *L*/*G*.

Sur le diagramme de la figure 16.4, on observe plusieurs positions de la droite opératoire (pour les mêmes valeurs de Y_1, Y_2 et X_2) tracées en fonction de différentes consommations spécifiques de solvant. Le rapport (L/G) ne peut pas s'abaisser sous une valeur minimum correspondant à la pente de la droite opératoire qui coupe la courbe d'équilibre ; dans le cas contraire le système passe dans un régime de désorption. Le point d'intersection caractérise une force motrice du processus nulle.

À partir de considérations économiques, on détermine le débit optimal, généralement situé entre $1{,}3L_{min}$ et $1{,}5L_{min}$.

16.3.4 Étage (plateau) théorique

Le calcul d'une colonne d'absorption se fonde spécialement sur les bilans et sur les lois d'équilibre entre phases et a pour but de déterminer le *nombre d'étages théoriques* nécessaires pour la réalisation d'une séparation donnée. Dans le cas de l'absorption, un plateau théorique représente l'élément idéal de contact qui permet au gaz montant du plateau immédiatement inférieur d'être en équilibre avec le liquide descendant du plateau immédiatement supérieur.

Le *nombre minimum* de *plateaux théoriques nécessaires* à une absorption entre des titres donnés peut se déduire soit par voie graphique, en traduisant les équations de bilans par des courbes ou des droites (méthode de McCabe et Thiele par exemple), soit par calcul numérique en écrivant toutes les équations pour chaque plateau et en les résolvant.

La méthode graphique part du diagramme d'équilibre sur lequel on trace la courbe d'équilibre et la droite d'opération. Les points situés sur la courbe d'équilibre représentent l'équilibre des phases gaz-liquide sur les plateaux, alors que les points appartenant à la droite d'opération représentent l'état du système gaz-liquide entre deux positions d'équilibre (plateaux).

Elle consiste à tracer des segments de droite (marches d'escaliers) entre la courbe d'équilibre, la droite d'opération et les points indiquant les titres désirés ; c'est le nombre de points touchant la courbe d'équilibre qui donne le nombre minimum de plateaux théoriques.

Comme on le voit sur la figure 16.5, le gaz de concentration Y_1 entre en bas de la colonne et le liquide de concentration $X_I = X_{(1)}$ quitte le plateau n° 1. Ainsi, l'état du système gaz-liquide à l'extrémité inférieure de la colonne (point 1) est caractérisé par les coordonnées (X_1 ; Y_1) ou (X_I ; Y_I) sur la droite d'opération. Au niveau du plateau 1 s'établit l'équilibre entre le gaz de concentration Y_a qui pénètre dans la colonne et le liquide de concentration X_a qui s'écoule du plateau 2. Entre les plateaux 1 et 2, l'état du système formé par les deux phases est représenté par le point *a* de coordonnées (X_a ; Y_a) sur la droite d'opération. On continue avec le même raisonnement jusqu'à l'extrémité supérieure où le gaz quitte la colonne à la concentration Y_2, et où est introduit le liquide de concentration X_2. Sur le diagramme, l'état du système à l'extrémité de la colonne

est caractérisé par le point *d*, de coordonnées (X_d; Y_d). Étant donné que, habituellement, le bout du segment ne coïncide pas avec l'extrémité de la droite opératoire (point 2), la construction graphique se termine au-delà du point 2, en *d*.

Une solution analytique est possible dans le cas assez courant où la courbe d'équilibre peut être assimilée à une droite, par exemple lors de l'absorption d'un gaz dilué, obéissant à la loi de Henry.

Dans la pratique, le nombre des plateaux réels n'est pas identique au nombre des plateaux théoriques calculé.

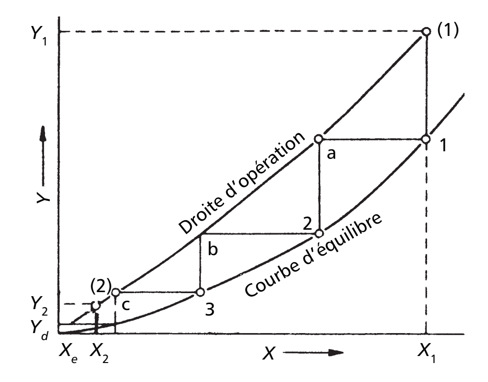


Figure 16.5 – Détermination graphique du nombre de plateaux théoriques pour l'absorption.

16.3.5 Absorption en colonnes avec garnissage

Dans ce type de colonne, dont le garnissage est destiné à disperser l'une des phases au sein de l'autre et à assurer le contrôle de la rétention de cette phase dispersée, le contact est permanent.

Les performances de séparation du garnissage étant supérieures, l'étage idéal est inadapté pour les échanges à contact permanent.

Le nombre d'étages théorique N_{th} nécessaire pour réaliser une séparation donnée, permet de calculer la hauteur de l'appareil. En introduisant les

notions d'efficacité et de hauteur équivalente à un étage théorique (*HETP*), grandeurs accessibles par l'expérience, la hauteur de la colonne s'écrit :

$$Z = N_{th}(HETP) \qquad (16.10)$$

Si la concentration du soluté est faible (moins de 10 %), les débits de gaz et liquide traversant la colonne sont constants, et la hauteur du lit de garnissage Z est donnée par la relation :

$$Z = \frac{G_M}{K'_g a\ p} \int_{(Y-Y^*)_2}^{(Y-Y^*)_1} \frac{dY}{Y - Y^*} \qquad (16.11)$$

si l'on utilise le coefficient global de transfert relatif à la phase gazeuse, ou :

$$Z = \frac{LM}{K'_l a\ p} \int_{(Y-Y^*)_2}^{(X-X^*)_1} \frac{dX}{X^* - X} \qquad (16.12)$$

avec G_M le débit molaire de gaz par unité de surface; L_M le débit de liquide par unité de surface; X^* la concentration du liquide en équilibre avec la concentration du gaz en tout point; Y^* la concentration du gaz en équilibre avec le liquide; C la concentration molaire totale; p la pression totale; a la surface volumique d'un garnissage.

Les différences entre les concentrations à l'équilibre et les concentrations réelles sont représentées sur la figure 16.3.

Pour des teneurs faibles, si ($G_M/K_g'a\ p$) peut être considéré comme constant le long d'une colonne de hauteur Z, l'équation (16.11) simplifiée donne :

$$Z = \frac{K'_g a\ p}{G_M} \int_{(Y-Y^*)_2}^{(Y-Y^*)_1} \frac{dY}{Y - Y^*} \qquad (16.13)$$

Le terme de droite (sans dimensions) a été nommé par *Chilton et Colburn* « nombre d'unités de transfert » relatif à la phase gazeuse, et on lui attribue la notation NUT_g :

$$NUT_g = \int_{(Y-Y^*)_2}^{(Y-Y^*)_1} \frac{dY}{Y - Y^*} \qquad (16.14)$$

Ainsi :

$$Z = H_g NUT_g \tag{16.15}$$

où $H_g \quad \dfrac{G_M}{K_g{'}a\ p}$ est la hauteur d'une unité de transfert.

En suivant le même raisonnement on obtient :

$$Z = H_l NUT_l \tag{16.16}$$

La valeur de NUT_g ou NUT_l peut être déterminée soit par une méthode graphique, soit par intégration numérique.

Si la droite d'opération et la courbe d'équilibre sont des droites, et c'est le cas pour les systèmes dilués, le NUT_g s'obtient avec :

$$NUT_g = \frac{Y_1 - Y_2}{\Delta Y_{lm}} \tag{16.17}$$

où ΔY_{lm} est le facteur moyen de potentialité, donné par :

$$\Delta Y_{lm} = \frac{\Delta Y_1 - \Delta Y_2}{\ln\left(\dfrac{\Delta Y_1}{\Delta Y_2}\right)} \tag{16.18}$$

avec $\Delta Y_1 = Y_1 - Y_e$, $\Delta Y_2 = Y_2 - Y_e$ et $Y_e = Y^{\star}$ – concentration du gaz en équilibre avec X.

Le calcul précédent suppose un plateau théorique ; en réalité, de nombreux facteurs limitent l'échange et on doit introduire la notion d'efficacité de plateau.

Remarque

L'aire S de l'interface gaz-liquide est en général très mal connue ; il est par suite avantageux d'utiliser l'aire a (par unité de volume) de la partie active de la tour, ainsi que les coefficients $K_g{'}a$ et $K_l{'}a$.

Pour éviter toute confusion, il convient de toujours rappeler par un indice le facteur de potentialité ayant servi de base au calcul.

16.4 Absorption par réaction chimique

Dans de très nombreuses applications industrielles, l'absorption est accompagnée d'une réaction chimique : le gaz entre en réaction avec le liquide absorbant et donne une substance plus ou moins stable qui reste dans la solution ou qui peut précipiter. Cette réaction peut être instantanée ou se dérouler plus lentement; dans le premier cas, le gaz absorbé n'existe dans le liquide que sous la forme d'un corps composé.

Parmi les opérations d'absorption avec réaction, on cite :

– le lavage des gaz acides : H_2S, SO_2, Cl_2, HF, P_2O_5, etc.;
– la fabrication de produits purs : H_2SO_4, HNO_3, nitrates, etc.;
– la biotechnologie : fermentation, oxydation des boues, etc.;
– les procédés en phase liquide : hydrogénation, sulfonation, halogénation, polymérisation, etc.

La variation de la concentration du constituant A absorbé – sans réaction chimique – dans un liquide est montrée par la figure 16.6.a.

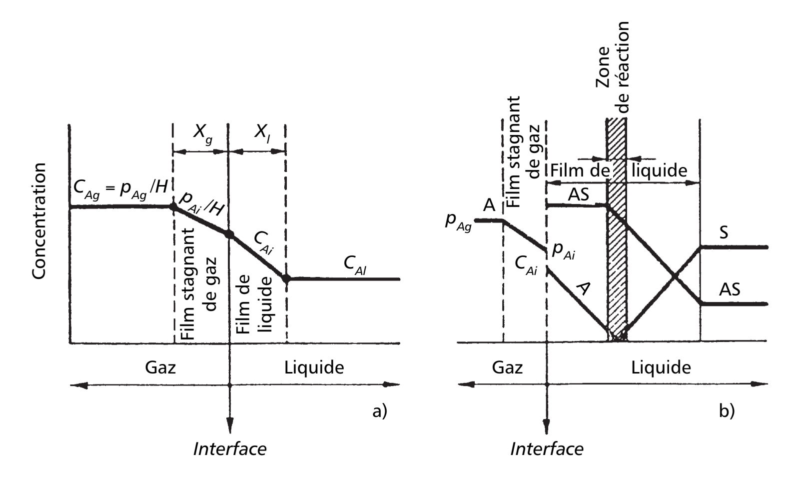


Figure 16.6 – Variation des concentrations dans l'absorption sans réaction (a) ou avec réaction chimique (b).

En phase gazeuse, le constituant A est à la pression partielle p_{Ag}, correspondant – d'après la loi de Henry – à la concentration $C_{Ag} = p_{Ag}/H_A$, où H_A est la constante de Henry. Cette concentration reste constante dans la phase gazeuse ; en atteignant le film stagnant gazeux, la concentration diminue de manière linéaire, jusqu'à la valeur C_{Ai}. Dans le film stagnant liquide, la concentration s'abaisse linéairement de C_{Ai} jusqu'à C_{Al}, valeur qui reste ensuite constante dans toute la phase liquide.

La figure 16.6.b illustre les profils de concentration dans le cas de l'absorption suivie d'une réaction chimique avec le liquide S ou avec une autre substance S dissoute dans le liquide.

On peut y observer la variation de la concentration de S dans le liquide et du composé AS, produit résulté de la réaction. Dans la phase gazeuse, les conditions restent identiques avec celles du cas précédent, cependant avec des valeurs pour C_{Ai} qui correspondent à l'équilibre entre le gaz et le composé AS ou entre le gaz et la solution du composé AS.

Au début de l'absorption, le constituant A passe immédiatement dans le composé AS et la concentration de A à l'interface est nulle ; au fur et à mesure que de nouvelles quantités de A pénètrent dans le liquide, une couche de plus en plus épaisse, voisine à l'interface, s'épuise dans le réactant S. Le constituant A doit ainsi diffuser plus loin dans le liquide afin de pouvoir entrer en réaction avec S ; le front de réaction (parallèle à l'interface) continuant ainsi sa progression vers l'intérieur du liquide.

Dans le même temps, le produit AS diffuse également vers l'intérieur du liquide. Après un intervalle de temps en régime transitoire, il s'établit un régime stationnaire et permanent, avec comme résultat la stabilisation du front de réaction à une certaine distance de l'interface.

Dans la réaction $A + S \longleftrightarrow AS$, le déroulement d'une absorption avec réaction est beaucoup influencé par la *constante de vitesse de réaction* k_r :

– pour un régime de réaction très lente, l'absorption se rapproche des conditions d'une absorption sans réaction chimique ;
– pour des valeurs de k_r intermédiaires, le processus est déterminé par la vitesse de réaction ;
– dans le cas des régimes de réaction très rapide, le processus est déterminé par la diffusion de la substance S.

La connaissance de cette théorie de l'absorption avec réaction est nécessaire à l'établissement du modèle du réacteur.

16.5 Contacteurs gaz-liquide

Le phénomène physique qui régit l'absorption est la diffusion à contre-courant qui s'instaure entre la phase liquide et la phase gazeuse. Les transferts de matière et de chaleur s'établissent au moyen de dispositifs de contact qui engendrent de grandes surfaces d'échange entre les deux phases. Pour ce faire, il existe deux variantes :

– dispersion du gaz dans une phase liquide continue ;
– dispersion du liquide dans une phase gazeuse continue.

Bien que dans certains cas particuliers on utilise un équipement spécifique (Venturi pour le lavage de gaz chargés en poussières ou colonnes à film pour les réactions très exothermiques par exemple) afin de garantir une certaine efficacité, la tendance actuelle va à l'utilisation d'éléments très semblables à ceux décrits pour la distillation : colonnes à plateaux ou colonnes à garnissage, qui doivent permettre un contact intime du gaz et du liquide.

La phase continue correspond aux colonnes à plateaux, tandis que dans les colonnes à garnissage, c'est la phase gazeuse qui est en continu.

Le choix du contacteur se fait en fonction :

– de ses performances à établir un contact parfait entre les deux phases en contact, donc à assurer une bonne efficacité du transfert de matière ;
– du volume de liquide mis en œuvre.

Dès lors, les dispositifs utilisés dans l'industrie se présentent sous les formes les plus diverses. La figure 16.7 donne quelques exemples de contacteurs gaz-liquide.

Les laveurs à pulvérisation (Venturi) sont utilisés uniquement lorsque la solubilité dans le solvant est très grande, et que par suite un seul étage suffit à épurer le flux gazeux (par exemple absorption de gaz chlorhydrique). Leur domaine privilégié n'est pas le transfert de matière, mais le transfert de chaleur (tours de refroidissement des centrales atomiques par exemple).

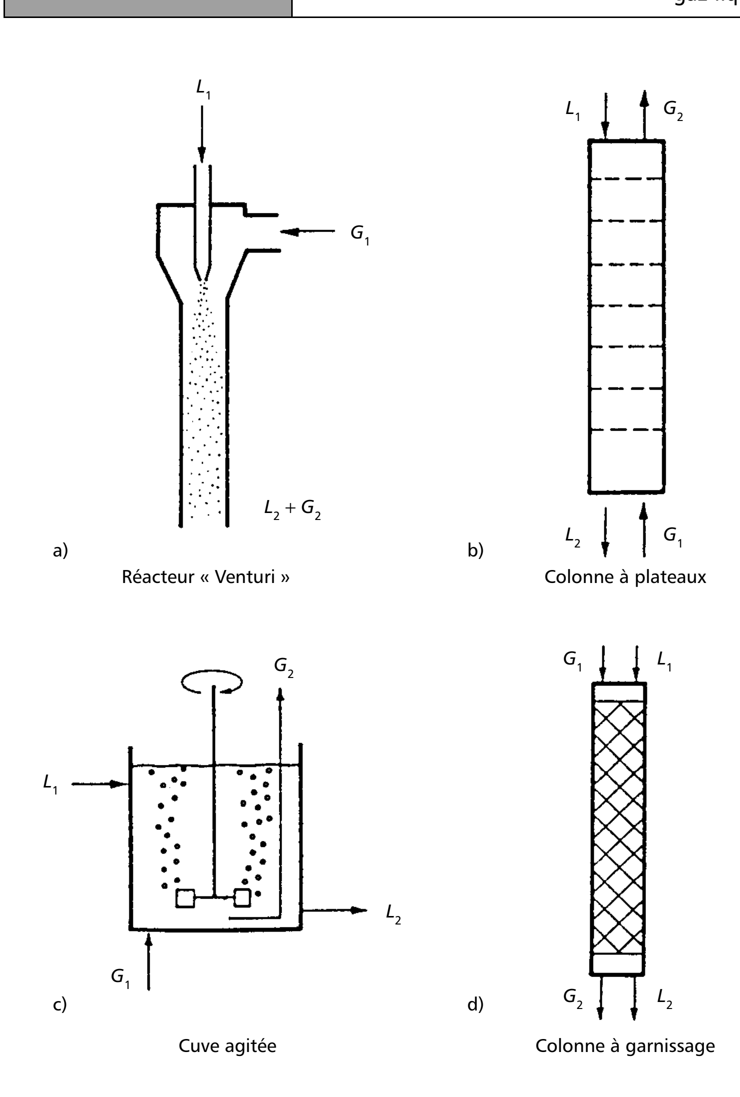


Figure 16.7 – Divers réacteurs (contacteurs) gaz-liquide.

16.5.1 Colonnes d'absorption et organes internes

Le rôle de la *colonne* (utilisée avec le même succès en distillation et en absorption) est d'obtenir des transferts simultanés de matière et de chaleur entre les deux phases en présence. Le taux de transfert dépend de la surface d'échange et de la durée de contact entre les deux phases, donc du type d'écoulement des deux fluides. On s'efforce donc de réaliser une turbulence maximum avec un minimum de perte de charge.

L'enveloppe constituant la colonne peut être une virole monobloc (une seule pièce, à partir généralement d'un diamètre de 1,5 m) ou formée par plusieurs tronçons assemblés par brides. Chaque colonne est munie d'un ou plusieurs orifices de visite (trou d'homme), en fonction de la fréquence des interventions.

Le fonctionnement de la colonne exige de l'équiper de différentes tubulures telles que : alimentation en gaz, sortie du gaz sec, injection de la phase liquide, élimination du liquide chargé, les tubulures de contrôle et de régulation.

Pour des considérations économiques, si le débit et les propriétés physiques du flux de gaz varient fortement entre le pied et la tête de colonne (surtout dans la distillation), il est possible de construire une colonne à deux, ou même trois diamètres différents.

■ Colonnes à plateaux

Le rôle d'amener les deux phases en contact le plus près possible de l'état d'équilibre revient aux plateaux; ils doivent donc assurer la dispersion de la phase gazeuse au sein du liquide. Pour ce faire, on utilise l'écoulement par gravité de la phase liquide qui est introduite en haut de la colonne et on profite de l'énergie de pression du gaz (se déplaçant à contre-courant) pour le disperser dans le liquide.

La perte de charge totale de la colonne doit rester en deçà d'une valeur maximale qui est la pression du gaz à laver.

Tout plateau conventionnel comprend un ou plusieurs déversoirs destinés à l'évacuation du liquide vers le plateau inférieur, et une aire active où la vapeur et le liquide entrent en contact. Cette aire active peut être équipée d'un vaste choix de dispositifs favorisant la création de cette émulsion.

À part quelques dispositifs particuliers, les *plateaux* peuvent se ranger en deux grandes catégories :

– les plateaux à courants croisés avec trop-plein ; la phase gazeuse ascendante traverse le liquide qui se déplace horizontalement sur le plateau ; le liquide s'écoule par gravité d'un plateau à l'autre par une conduite (trop-plein) ;
– les plateaux à contre-courant sans trop-plein ; ils ne comportent ni barrage de sortie ni trop-plein, le liquide et la vapeur s'écoulent par les mêmes orifices.

Un plateau à courant croisé se compose d'une plaque métallique plane sur laquelle sont fixés les éléments de barbotage dont la disposition peut être rectangulaire, triangulaire ou en losange, des barrages et des trop-pleins.

Le plateau à contre-courant est une simple plaque perforée de trous (entre 3 et 25 mm de diamètre).

À part les trous, les éléments de barbotage les plus utilisés sont les calottes cylindriques et les soupapes.

Les colonnes à plateaux sont intéressantes lorsque :

– il y a une forte tendance à l'encrassement ;
– le taux d'arrosage est très faible, ou très variable ;
– le NUT est assez élevé ;
– la perte de charge n'a pas d'importance ;
– c'est le coefficient de conductance côté liquide qui est le plus faible (cas, assez rare, de l'absorption d'un gaz pur).

■ Colonnes à garnissage

Les colonnes garnies diffèrent nettement des colonnes à plateaux, tant par leur construction que par leur fonctionnement. Les fluides y circulent à contre-courant et non plus à courants croisés. L'équilibre entre liquide et vapeur n'est réalisé en aucun niveau d'une section garnie, même si l'on la considère comme fonctionnant de façon idéale.

Contrairement aux différents plateaux, le garnissage assure le transfert de matière et de chaleur de façon continue. Mais pour la commodité des calculs, on détermine la hauteur de garnissage capable d'effectuer le même travail qu'un étage théorique.

Les colonnes à garnissage ont une faible retenue de liquide et une faible perte de charge. En revanche, elles sont peu souples, c'est-à-dire qu'on ne doit pas trop s'écarter des conditions opératoires pour lesquelles elles ont été choisies et dimensionnées afin de ne pas voir baisser leurs performances.

Le *garnissage* est constitué de petits éléments soit disposés en vrac, soit rangés (structure ordonnée). Une fois mouillé, il offre un film continu de très grande surface qui est léché par la vapeur ascendante divisée dans les espaces interstitiels. Le premier garnissage utilisé était constitué de petits cylindres creux de diamètre extérieur égal à leur hauteur : les anneaux Raschig, réalisés en céramique ou en métal. On a crée par la suite d'autres formes telles que les selles de Berl, et les anneaux Pall de meilleure efficacité (ils empêchent l'accumulation du liquide, quelle que soit leur orientation). Leur dimension peut varier de 5 à 100 mm, mais il est important de respecter certaines proportions vis-à-vis des dimensions de la colonne. Il faut aussi éviter ou limiter la fonction de trajets préférentiels; c'est pourquoi on fractionne la hauteur de garnissage en plusieurs tronçons de 1 à 2 m d'épaisseur supportés par des grilles, et on redistribue le liquide entre chaque tronçon par des pulvérisateurs ou des plateaux distributeurs.

Le garnissage structuré consiste en des rubans parallèles dentelés en toile métallique. La direction des dentelures est inclinée vers l'axe de la colonne; leur angle d'inclinaison dans les rubans adjacents est inversé de l'un à l'autre. Il se forme ainsi, entre les différents rubans, deux groupes de canaux d'écoulement parallèles croisés de section triangulaire.

En service, le courant de reflux – la phase liquide – ruisselle vers le bas, à la surface du garnissage, en un léger mouvement de va-et-vient. L'effet capillaire de la texture produit un mouillage complet et uniforme de la surface du garnissage; toutes les mailles de la toile sont recouvertes d'un film de liquide. La densité du ruissellement se répartit uniformément sur toute la section. La vapeur s'écoule vers le haut dans les canaux ouverts; la perte de charge est donc faible.

Dans ce garnissage, la section de passage libre est très importante, ainsi que la surface de contact liquide-vapeur; il est, de ce fait, utilisé pour des

distillations sous vide poussé (1 à 5 mm Hg de pression absolue) même s'il nécessite un nombre d'étages théorique important.

Il existe un très grand nombre de types de garnissages utilisés pour équiper les colonnes, en raison des buts contradictoires poursuivis lors de la fabrication d'éléments de garnissage. Les éléments doivent présenter une surface aussi grande que possible, mais opposer une faible perte de charge au passage de la vapeur. Ils doivent être mouillables par la phase liquide et former un film liquide continu mais retenir très peu de ce liquide.

Le choix du type de garnissage dépend d'un grand nombre de facteurs dont les principaux sont :

– le prix du matériau;
– la résistance à la corrosion : elle impose souvent le choix d'éléments en verre, en inox, en graphite, en céramique ou parfois en métaux précieux;
– la surface spécifique : une grande surface accélère les échanges. Les pertes de charge sont généralement élevées lorsque la surface spécifique est grande;
– le pourcentage de vacuité : s'il est élevé, on diminue les pertes de charge, ce qui permet de travailler sous pression réduite dans le bouilleur.

Les dimensions des éléments jouent un rôle important. On choisira toujours des éléments de dimension uniforme pour éviter qu'ils ne s'emboîtent les uns dans les autres lorsqu'ils sont chargés en vrac.

Les colonnes à garnissage régulier sont intéressantes lorsque :

– il y a beaucoup d'étages théoriques;
– le taux d'arrosage (débit liquide par unité de section) est faible;
– une très faible perte de charge est requise;
– il y a de fortes variations dans la charge gazeuse.

Les colonnes à garnissage régulier coûtent très cher, et ne sont donc pas utilisées dans les autres cas.

Les colonnes à garnissage en vrac présentent le grand avantage de coûter moins cher. Elles sont donc utilisées toutes les fois que les exigences requises pour les autres types d'appareils n'existent pas.

Autres appareils internes

La fonction du *répartiteur* consiste à répartir grossièrement et uniformément la phase liquide, la répartition plus fine (dans le garnissage) s'opérant ensuite sous l'effet des forces capillaires de la texture. Selon le débit de liquide, on trouve des répartiteurs à tubes, à éléments, à canaux, ou encore un répartiteur à deux étages.

Le *collecteur* recueille le liquide ruissellant d'une section de la colonne et l'achemine au répartiteur suivant. Il offre au courant de gaz un minimum de résistance à l'écoulement.

Remarque

Les grandes colonnes utilisées dans l'industrie ne sont généralement pas des colonnes à remplissage, car il a été montré que, pour des volumes importants, les liquides tendent à emprunter des trajets préférentiels et ne rencontrent pas les vapeurs.

16.5.2 Hydrodynamique de la colonne

Dans les équipements destinés à disperser des gaz dans le liquide, on observe, pour certaines valeurs du débit gazeux, que la dispersion du gaz est empêchée.

Au-delà d'une certaine valeur de la vitesse du gaz, la perte de charge augmente extrêmement vite. On constate alors que le liquide n'arrive plus à descendre dans la colonne. On atteint l'*engorgement*. Il en va de même dans le cas où les deux phases sont liquides.

L'engorgement se produit lorsque la résistance qu'offre la phase continue au mouvement d'une goutte de fluide en phase dispersée équilibre la force de pesanteur.

La *rétention* est le volume de liquide accumulé par unité de volume garni (colonne avec garnissage). On distingue la *rétention capillaire* et la *rétention opératoire* ; la somme des deux constitue la *rétention totale*.

La *rétention capillaire* correspond au liquide qui reste définitivement emprisonné, principalement aux points de contact entre les éléments de garnissage et dans les cavités sans communication avec le bas. Pour un type

de garnissage, la rétention capillaire n'est fonction que du nombre d'Eötwös du liquide rapporté à la dimension nominale d'un élément.

La *rétention opératoire* correspond au liquide qui s'accumule dans la colonne en fonctionnement mais qui peut s'écouler immédiatement après l'arrêt. Cette quantité caractérise donc le temps de séjour du liquide dans la colonne. Au-dessous de la zone de charge, la rétention opératoire est indépendante du débit gazeux; dans la zone, elle se révèle être une fonction des nombres *Re* et *Ga* de l'écoulement liquide.

La rétention est fonction des charges gazeuse et liquide, de la viscosité du liquide et du type de garnissage. La valeur moyenne est d'environ 4 à 6 % du volume de garnissage, à laquelle s'ajoute la retenue dans les distributeurs et les collecteurs.

Le débit de liquide doit être suffisant pour assurer un film qui ruisselle sur le maximum de la surface du garnissage; dans le cas contraire, une partie de la surface disponible ne sera pas utilisée, soit parce qu'elle reste sèche, soit parce que le film ne se renouvelle pas.

Morris et Jackson (Morris G. A., Jackson J., 1975) définissent le *taux de mouillage* comme le rapport du débit volumique de liquide par le périmètre maximal mouillable dans une section droite de la colonne.

17 • SUBLIMATION

17.1 Généralités

Le passage direct d'une substance de l'état solide à l'état de vapeur porte le nom de *sublimation.* Dans les applications industrielles, la sublimation inclut également la *désublimation*, qui représente l'opération inverse de condensation des vapeurs et leur passage à l'état solide.

Par extension, on considère comme sublimation les opérations dans lesquelles il existe une étape intermédiaire de fusion (*pseudosublimation*).

La sublimation étant un cas de vaporisation particulier, on peut, en le soumettant à la sublimation, purifier un corps ou séparer l'un de l'autre deux corps initialement associés et présentant des points triples différents. Une autre application importante est le séchage par sublimation, opération permettant le séchage des substances *thermolabiles*.

La sublimation peut s'effectuer soit sous vide, en diminuant la pression totale jusqu'à une valeur inférieure à la pression de vapeur saturante, à la température correspondante, soit à la pression atmosphérique, par abaissement de la pression partielle. Dans ce dernier cas, on provoque l'évaporation du produit à l'aide d'un *gaz porteur.*

Les quantités de chaleur à transmettre au solide et à recueillir lors de sa condensation sont très élevées, et rendent cette opération peu attractive, excepté pour les produits à haute valeur ajoutée.

La sublimation en tant que moyen de séparation sera considérée lorsque :

– le matériau est instable ou sensible à la température et à l'oxydation ;

– il est souhaitable d'obtenir un produit solide directement de la phase vapeur, par exemple pour un certain type de cristal, une taille ou une apparence du produit ;
– le produit à obtenir est non volatil, thermosensible et qu'il doit être séparé à partir d'un matériau volatil, par exemple en lyophilisation ;
– le produit à récupérer a un point de fusion élevé, et si le processus à haute température présente des problèmes tels que la corrosion de l'équipement ;
– le matériau volatil est mélangé à un pourcentage élevé de matériaux non volatils ;
– un mélange de matériaux volatils doit être séparé.

Le grand développement de cette opération est dû à la *lyophilisation* ou *cryodessiccation* qui permet d'éviter l'altération des qualités des produits sensibles à la chaleur, surtout dans l'industrie pharmaceutique, alimentaire et en biochimie.

On préfère souvent la sublimation à d'autres procédés de séparation (distillation, extraction) car elle peut se dérouler à des températures basses et sans solvant. C'est donc une opération non polluante.

Parmi les substances purifiées par sublimation, on trouve :
– des substances organiques : naphtalène, thymol, anthracène, camphre, acide benzoïque, acide salicylique, pyrogallol ;
– des substances inorganiques : arsenic, iodyne, magnésium, tétrachloride de titane, trioxyde de molybdène, hexafluoride d'uranium.

17.2 Considérations théoriques

17.2.1 Changement d'état

Dans un diagramme (p,T) (figure 17.1) le plan est partagé en 3 zones par la *courbe de sublimation* AT qui enregistre la pression de vapeur du solide, la *courbe de vaporisation* TB qui enregistre la pression de vapeur du liquide et la *courbe de fusion* TC qui enregistre l'effet de la pression au point de fusion. La coexistence des 3 phases détermine la position du *point triple*. En dessous de la pression et de la température du point triple, le lieu des

points de transition solide – gaz définit la courbe de fusion et de sublimation. Pour certaines substances, les valeurs de P et T coordonnées du point triple sont telles que la sublimation a toujours lieu dans les conditions ambiantes (l'iode, la naphtaline, le chlorure mercurique ou sublimé corrosif, l'anhydride carbonique). Par exemple, le point triple du CO_2 se situe à P = 5,28 atm et T = – 56,6 °C, et celui de l'eau à P = 0,0062 atm et T = 0,0098 °C. Par conséquent, à la pression atmosphérique, il est possible de sublimer le CO_2.

Dans le cas de la fusion, de la vaporisation ou de la sublimation, la chaleur latente q_v est liée à la variation du volume spécifique Δv lors du passage d'une phase à l'autre, et à la pente dp/dT_K de la ligne de transition par la *formule de Clapeyron* :

$$q_v = T_K \Delta v (dp/dT_K) \quad (17.1)$$

L'expression de Clapeyron permet aussi d'estimer approximativement la pente de la courbe de vaporisation si l'on suppose négligeable le volume spécifique du liquide en comparaison de celui de la vapeur et si l'on assimile la vapeur à un gaz parfait. Pour une mole, on remplace donc Δv par RT_K/p et l'on obtient :

$$(dp/dT_K) = q_v p / RT_K^2 \quad (17.2)$$

avec R constante des gaz parfaits.

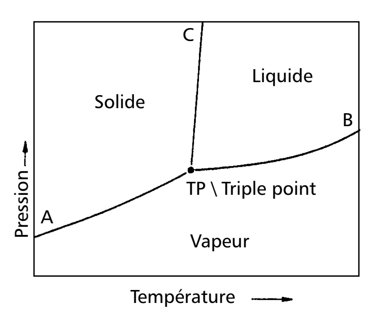


Figure 17.1 – Diagramme des phases pour la substance pure.

Dans la pratique, la température du point triple est égale au point de fusion ; la chaleur latente de sublimation est la somme de la chaleur de vaporisation et de la chaleur de fusion, c'est-à-dire que dans les conditions d'exploitation, pour les substances organiques, elle est de l'ordre de q_v = 850 kJ/kg.

Sur la figure 17.2 est représentée, en pointillés, la variation de l'état du système lors de la sublimation. D'après le schéma relatif à la ligne *abcde*, la substance initiale à l'état solide (point *a*) est chauffée à pression constante, jusqu'à la température de sublimation (point *b*, inférieur au point triple). Les vapeurs résultées sont évacuées vers le condenseur, le processus étant pratiquement isotherme (ligne *bc*) et se déroule avec perte de pression (frottement dans la conduite). Le tronçon *de* représente la désublimation (isobare) dans le condenseur, tandis que *cd* est un tronçon de raccordement se rapportant à la variation de l'état des vapeurs à leur entrée dans le condenseur.

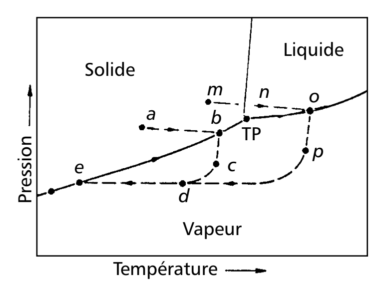


Figure 17.2 – Schéma des opérations de sublimation et de pseudosublimation.

La pseudosublimation suit le trajet *mnopde*, la substance se trouvant à une pression (point *m*) supérieure au point triple. Pour cette raison, il y a une fusion intermédiaire (point *n*) et une évaporation (point *o*), le reste du trajet étant identique à la sublimation.

La sublimation s'applique habituellement à des substances qui, à l'état solide, ont une pression de vapeur relativement grande. En effet, il est

très rare que les pressions de vapeurs des substances solides atteignent, à la température normale, la pression atmosphérique; puisque leurs pressions de vapeurs sont généralement beaucoup plus basses, la sublimation doit avoir lieu sous vide.

17.2.2 Les facteurs influençant la sublimation

Les étapes composant l'opération de sublimation sont :

1. vaporisation de la substance solide,
2. transfert de vapeur,
3. condensation des vapeurs (désublimation) et récupération du produit.

La vaporisation se réalise par chauffage direct par l'introduction dans l'évaporateur :

– d'un solide ou gaz préchauffé,
– d'un gaz chaud pour fluidisation.

Le chauffage indirect utilise un foyer ou un fluide caloporteur tel que : huile, sels fondus, métaux en fusion, etc.

Le débit masse spécifique (en $kg/m^2 \cdot s$) de vapeur évaporée, à la surface d'un liquide pur ou solide, peut se déduire à partir de la formule de *Hertz – Knudsen* :

$$G_A = \alpha P_v \left(\frac{M}{2\pi R T_{Kv}}\right)^{1/2} \qquad (17.3)$$

où P_v est la pression de vapeur à la température absolue T_{Kv} de la surface (en Pa); α le facteur de correction < 1,0; M la masse moléculaire (en mol); R la constante des gaz (en J/mol · K).

Afin d'éviter la fusion de la matière ou la surchauffe locale, on intensifie le transfert thermique par :

– agitation mécanique de la substance,
– granulométrie plus fine,
– agrandissement de la surface d'évaporation,
– fusion de la substance à sublimer (pseudosublimation).

17.3 Procédés de sublimation

17.3.1 Sublimation simple (en *batch*)

Dans ce procédé, la phase gazeuse contient uniquement les vapeurs de la substance à sublimer. La pression de travail est inférieure à la pression correspondant à la pression du point triple, alors que la température de sublimation correspond à la pression donnée par le diagramme des phases. La matière solide est chauffée et vaporisée, les vapeurs résultées étant condensées dans le condenseur (désublimation). La force motrice est constituée par la différence entre les pressions partielles régnant dans l'évaporateur et celles du condensateur.

L'opération de sublimation se déroule souvent sous vide (pression du point triple inférieure à la pression atmosphérique). Le transfert des vapeurs vers le condenseur est dû à l'abaissement de la pression (condenseur) à l'aide d'une pompe (soutirage des gaz non condensables).

Afin d'éviter les pertes de substance, on prévoit dans le circuit, entre le condenseur et la pompe, un piège à vapeur (refroidi intensément). La protection de la pompe s'effectue par un diluant (air) ou par chauffage.

La sublimation simple a un bon rendement, son efficacité étant fonction du refroidissement (indirecte) dans le condenseur.

17.3.2 Sublimation par entraînement

Dans ce mode opératoire un gaz inerte dit *gaz porteur* (air, N_2, CO_2, vapeur d'eau) est introduit au moyen d'un ventilateur dans l'installation. On peut considérer cette opération comme équivalente à la distillation par entraînement.

Souffler un gaz d'entraînement a comme but :

– la diminution de la pression partielle de la substance à sublimer, donc de la température à laquelle se déroule l'opération;
– l'intensification (augmentation de la force motrice) du transfert de vapeurs vers le condenseur.

Suivant la valeur commerciale du fluide d'entraînement, il est évacué à l'état gazeux après la récupération complète de la substance sublimée, ou condensé avec le produit sublimé, ou encore recyclé totalement ou partiellement.

Dans tous les schémas d'installation utilisant le procédé de sublimation par entraînement, on peut travailler à la pression atmosphérique ou sous vide.

La figure 17.3 illustre une installation de sublimation avec recyclage du gaz d'entraînement.

Dans le tableau 17.1 [L. KUDELA], on voit que la sublimation du naphtalène dans une installation à entraînement, par comparaison avec la cristallisation, est un procédé très rentable (coût de l'investissement 2,7 fois plus petit), malgré une consommation plus élevée en vapeur et énergie électrique.

Tableau 17.1 – Comparaison des différents paramètres pour la production du naphtalène par cristallisation et par sublimation.

Paramètre du procédé	Cristallisation	Sublimation
Contenu en produit à l'alimentation (en % de la masse)	92,5	90,0
Contenu final en produit (en % de la masse)	99,6	99,6
Rendement de l'opération	78,0	93,7
Débit masse de produit (en kg/h)	1 000	1 000
Vapeur utilisée par tonne de produit (en kg)	200	320
Électricité par tonne de produit (en kW.h)	70	119
Eau de refroidissement par tonne de produit (en m^3)	200	14
Gabarit de l'installation (en m^3)	7 500	500

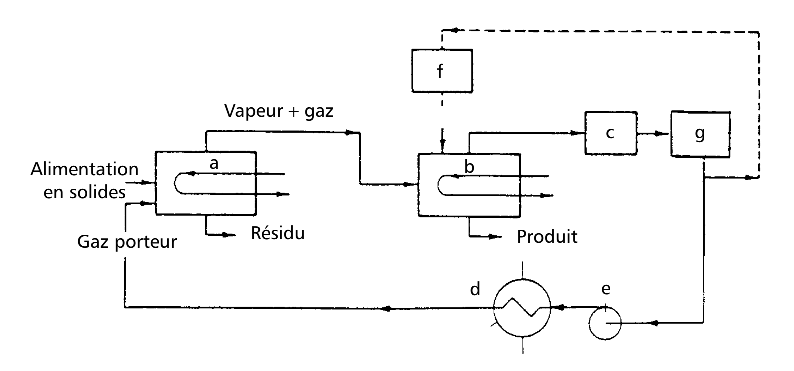


Figure 17.3 – Schéma simplifié d'une installation de sublimation : A) simple; B) avec recirculation partielle (en pointillés). a) évaporateur; b) condenseur; c) trappe; d) préchauffeur; e) ventilateur; f) refroidisseur; g) pompe à vide.

17.3.3 Sublimation fractionnée

Si la matière à sublimer contient deux ou plusieurs substances (solides) volatiles, les conditions opératoires de la sublimation peuvent être ainsi variées (augmentation graduelle de la température dans l'évaporateur et diminution de la température dans le condenseur) de manière à ce que le produit soit condensé par fractions de différents degrés de pureté. On peut assimiler cette opération à celle d'une distillation fractionnée.

Il n'existe pas une opération analogue à la rectification étant donné la difficulté à réaliser le reflux.

Si les vapeurs résultées par évaporation entrent en contact avec des surfaces de plus en plus froides, on peut obtenir des produits (substances) avec différents degrés de purification ou réaliser une séparation des constituants (par exemple, la séparation d'un mélange de chlorure de chrome, de chlorure d'aluminium et de chlorure ferrique).

Une installation de sublimation fractionnée à couche mince est montrée sur la figure 17.4, pour la séparation d'un mélange de solides volatils.

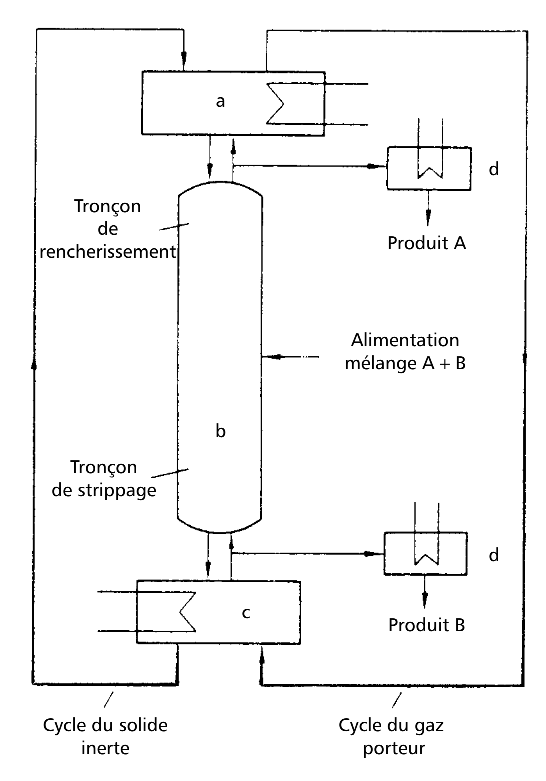


Figure 17.4 – Colonne pour la sublimation fractionnée, avec solide inerte et gaz porteur : a) condenseur à reflux; b) colonne; c) évaporateur; d) condenseur.

17.4 Calcul de la sublimation

17.4.1 Sublimation simple

Supposons un système formé par deux composants : la substance à sublimer et les impuretés volatiles. On ne prend pas en considération le résidu non volatil existant dans la matière première.

La pression dans l'évaporateur sera la somme des pressions partielles de deux composants :

$$p_1 = p_{s1} + p_{i1} \tag{17.4}$$

L'indice 1 est relatif à la phase gazeuse dans l'évaporateur, l'indice *s* à la substance à sublimer, l'indice *i* à l'impureté volatile.

Étant donné que les constituants s'évaporent sans influence réciproque, il résulte :

$$p_{s1} = P_{s1} \text{ et } p_{i1} = P_{i1}$$

et donc l'équation (17.4) devient :

$$p_1 = P_{s1} + P_{i1} \tag{17.5}$$

La température T_1 dans l'évaporateur est inférieure à celle du point triple $T_1 < T_{PT}$. La concentration relative de deux composants (rapport des concentrations molaires du composant à sublimer aux vapeurs sortant de l'évaporateur) est :

$$\frac{C_{s1}}{C_{i1}} = \frac{p_{s1}}{p_{i1}} = \frac{P_{s1}}{P_{i1}} \tag{17.6}$$

Les fractions molaires s'écrivent donc :

$$X_{s1} = \frac{C_{s1}}{C_{s1} + C_{i1}} = \frac{p_{s1}}{p_1} = \frac{P_{s1}}{p_1} \tag{17.7}$$

et :

$$X_{i1} = \frac{C_{i1}}{C_{s1} + C_{i1}} = \frac{p_{i1}}{p_1} = \frac{P_{i1}}{p_1} \tag{17.8}$$

Dès lors, les compositions, en pourcentage de masse, seront :

$$s_1 = \frac{M_s X_{s1}}{M_s X_{s1} + M_i X_{i1}} \tag{17.9}$$

et :

$$i_1 = \frac{M_i X_{i1}}{M_s X_{s1} + M_i X_{i1}} \tag{17.10}$$

avec le rapport des concentrations en masse :

$$\frac{s_1}{i_1} = \frac{M_s X_{s1}}{M_i X_{i1}} = \frac{M_s}{M_i}\frac{P_{s1}}{P_{i1}} \tag{17.11}$$

où M est la masse molaire, C la concentration molaire et P la pression de la vapeur.

17.4.2 Sublimation par entraînement

Dans le cas de la sublimation par entraînement, le système se compose de trois constituants : deux substances volatiles et un fluide (gaz, vapeur saturée ou surchauffée) utilisés pour l'entraînement. On néglige le résidu non volatil se trouvant dans la matière première.

La pression dans l'évaporateur sera la somme des pressions partielles de trois composants :

$$p_1 = p_{s1} + p_{i1} + p_{a1} \tag{17.12}$$

où l'indice a se rapporte au gaz porteur.

La température T_1 dans l'évaporateur représente la température pour laquelle la somme des pressions partielles est égale à la pression totale à laquelle a lieu la sublimation. La valeur de T_1 est donc influencée par la concentration (ou le débit) de gaz entraînant. La température de vaporisation est inférieure par rapport à celle d'une sublimation sans gaz entraînant, la présence de celui-ci diminuant les pressions partielles de constituants volatils vaporisés, donc la température du mélange.

Si le gaz entraînant est à l'état de vapeur saturée, sa pression partielle est bien déterminée, fonction d'une température choisie. Il existe une relation entre la température et les pressions partielles (et la pression totale) dans l'évaporateur :

$$p_1 = P_{s1} + P_{i1} + P_{a1} \tag{17.13}$$

Les fractions molaires de trois constituants formant la vapeur résultée de l'évaporateur sont :

$$X_{s1} = P_{s1}/p_1$$

$$X_{i1} = P_{i1}/p_1$$

$$X_{a1} = p_{a1}/p_1 = P_{a1}/p_1$$

et à partir de là, on trouve pour la concentration (en masse) des vapeurs dans l'évaporateur :

$$s_1 = \frac{M_s X_{s1}}{M_s X_{s1} + M_i X_{i1} + M_a X_{a1}} \qquad (17.14)$$

$$i_1 = \frac{M_i X_{i1}}{M_s X_{s1} + M_i X_{i1} + M_a X_{a1}} \qquad (17.14.a)$$

et :

$$a_1 = \frac{M_a X_{a1}}{M_s X_{s1} + M_i X_{i1} + M_a X_{a1}} \qquad (17.14.b)$$

De même que pour la sublimation simple, on a, à l'entrée dans le condenseur :

$$T_2 = T_1 \text{ et } p_2 < p_1$$

Dans le condenseur :

$$T_3 < T_2 ; p_3 = p_2$$

où les indices 2 et 3 se rapportent à la phase gazeuse à l'entrée dans le condensateur et à la phase gazeuse dans le condensateur.
L'unité de masse du fluide d'entraînement contient à sa sortie de l'évaporateur :

$$\frac{s_1}{a_1} = \frac{M_s X_{s1}}{M_a X_{a1}} \qquad \text{(substance à sublimer)}$$

ainsi que :

$$\frac{i_1}{a_1} = \frac{M_i X_{i1}}{M_a X_{a1}} \qquad \text{(impureté volatile)}$$

À la sortie du condenseur, après la désublimation, le même courant d'entraînement contient encore :

$$\frac{s_3}{a_3} = \frac{M_s X_{s3}}{M_a X_{a3}} \qquad \text{(substance à sublimer)}$$

et :

$$\frac{i_3}{a_3} = \frac{M_i X_{i3}}{M_a X_{a3}} \qquad \text{(impureté volatile)}$$

Les quantités de substance correspondant aux différences :

$$\frac{s_1}{a_1} = \frac{s_3}{a_3} = \frac{M_s}{M_a}\left(\frac{X_{s1}}{X_{a1}} - \frac{X_{s3}}{X_{a3}}\right) \qquad (17.15)$$

et :

$$\frac{i_1}{a_1} = \frac{i_3}{a_3} = \frac{M_i}{M_a}\left(\frac{X_{i1}}{X_{a1}} - \frac{X_{i3}}{X_{a3}}\right) \qquad (17.16)$$

représente la quantité de produit (en masse) qui va sublimer dans le condenseur :

$$s_4 = \frac{s_1/a_1 - s_3/a_3}{(s_1/a_1 - s_3/a_3) - (i_1/a_1 - i_3/a_3)} \qquad (17.17)$$

et :

$$i_4 = \frac{i_1/a_1 - i_3/a_3}{(s_1/a_1 - s_3/a_3) - (i_1/a_1 - i_3/a_3)} \qquad (17.18)$$

Le degré de purification apparaît en comparant les rapports (s_0/a_0) et (s_4/a_4).
Le rendement de l'opération, relatif à la substance sublimée, sera :

$$\eta = \frac{s_1/a_1 - s_3/a_3}{s_1/a_1} = \frac{X_{s1}/X_{a1} - X_{s3}/X_{a3}}{X_{s1}/X_{a1}} \qquad (17.19)$$

17.5 Appareils et installations de sublimation

Les appareils, et implicitement les installations, ont été réalisés à partir de considérations technologiques spécifiques à chaque produit. Ainsi, il existe très peu d'appareils standards pour la sublimation ou la désublimation. Dans la figure 17.5, on peut voir le schéma d'une installation de sublimation spécifique à la purification de l'acide salicylique.

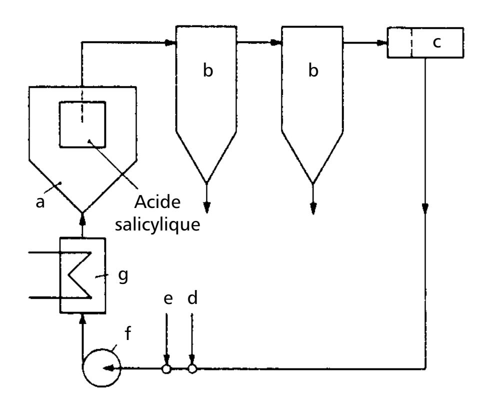


Figure 17.5 – Installation de sublimation de l'acide salycilique : a) évaporateur; b) condenseur; c) filtre; d) admission d'air (gaz porteur); e) admission CO_2 (pour éviter les explosions); f) ventilateur; g) préchauffeur.

D'une manière simplifiée, on peut considérer qu'une installation de sublimation simple consiste en un appareil de sublimation des produits, un condenseur et un dispositif de pompe à vide.

Pour les opérations à échelle industrielle, la forme des évaporateurs dépend de la manière de vaporisation du solide. Ainsi on trouve le type :

– à couche de solide sans gaz porteur (la méthode la plus simple),

– à suspension de solide dans un liquide très dense et non volatil,

– à suspension de solide dans un liquide en ébullition dont la vapeur joue le rôle de gaz porteur,
– à gaz porteur traversant un lit fixe de particules de solide,
– à gaz porteur traversant un lit fluidisé formé d'une phase dense ou diluée de particules solides.

L'évaporateur est construit avec de grands diamètres de façon à éviter autant que possible tout tourbillon dans l'introduction du gaz porteur, le transfert de chaleur, et l'utilisation des couches minces. Des agitateurs appropriés sont intégrés.

Les condenseurs sont, le plus souvent, des échangeurs de chaleur refroidis par détente directe d'un gaz réfrigérant ou par circulation d'un liquide froid, alcool ou autre, à travers le serpentin, et caractérisés par un coefficient de transfert thermique assez faible compris entre 5 et 10 W/m^2.K. Cela s'explique par les dépôts de produit sublimé sur la paroi du désublimateur, agissant ainsi comme un isolant. Afin d'avoir une paroi propre, on équipe souvent les condenseurs avec des racleurs ou autre dispositif permettant un nettoyage efficace.

Généralement, l'installation est conçue avec chauffage de toutes parts, grands diamètres des conduites et une isolation pour éviter les dépôts indésirables et les bouchages par des cristaux sublimés. Entre le condenseur et la pompe, il y a lieu de prévoir, pour la condensation sous vide, une trappe (piège) à froid et dans le circuit de gaz porteur, un séparateur final (une tour de lavage, par exemple).

Le refroidissement (*quench*) des vapeurs avec de l'air froid est possible, mais conduit à des cristaux plus petits.

La pompe à vide permet de maintenir à l'intérieur de l'évaporateur une pression suffisamment basse pour provoquer la sublimation rapide du produit par élimination des gaz incondensables (fuites de l'appareil, désorption de la matière sèche).

Le plus souvent, les pompes utilisées sont du type *à palettes*, et quelquefois, on ajoute une pompe à engrenages afin d'améliorer la valeur du vide recherché.

Un développement plus récent tend à prendre plus d'importance : la désublimation en lit fluidisé. Refroidi par la circulation de l'eau dans un serpentin, le lit fluidisé traversé par la vapeur joue un triple rôle :

– fournir des germes pour les cristaux,
– éviter le dépôt de produit sur la surface froide,
– améliorer le transfert thermique.

Remarque

Dans la purification, l'utilisation de la sublimation est limitée : d'une part le nombre de composés facilement sublimables est réduit, d'autre part il est impossible de créer une série d'équilibres de partage entre la phase vapeur et la phase solide condensée.

17.6 Lyophilisation

Ce procédé d'adsorption combine l'action du froid et du vide en provoquant la sublimation de la glace, les cristaux passant directement à l'état gazeux, sans transition par la phase liquide.
Ces appareils permettent d'obtenir des produits secs d'excellente qualité au plan des caractéristiques organoleptiques, du respect des qualités biologiques et de la préservation des vitamines.
Un cycle de lyophilisation comporte trois phases : la congélation, la sublimation et la désorption.

17.6.1 Congélation

Dans presque tous les cas, les spécialistes s'accordent à affirmer que pour réaliser une bonne lyophilisation, il faut une congélation extrêmement rapide, ainsi qu'un choix judicieux de la température de congélation.
La vitesse d'abaissement de la température est très importante afin d'éviter la formation de gros cristaux qui menace de détériorer les textures du produit.

17.6.2 Sublimation

Cette étape correspond à l'élimination de l'eau libre et s'effectue sous vide poussé, entre 1 et 400 Pa. Comme toute évaporation, la sublimation nécessite un apport de chaleur au travers des plateaux (l'équivalent de

2 800 kJ/kg représentant l'enthalpie de sublimation de la glace). Dans ce cas, le plus important est un réglage suffisamment précis de température du liquide caloporteur pour obtenir un équilibre thermique au niveau du produit. En effet, un chauffage excessif risque de provoquer la fusion du produit en contact avec la plaque chauffante, alors qu'un chauffage trop faible augmente le temps de lyophilisation.

Il existe aussi un procédé de lyophilisation en continu à pression atmosphérique qui consiste à immerger les produits congelés dans un lit fluidisé d'adsorbant dont la température se trouve au-dessous du point de fusion commençante du produit.

17.6.3 Désorption

La désorption correspond à l'extraction de l'eau liée. Pour désorber l'eau résiduelle (qui peut représenter de 5 à 25 % en masse de l'eau initiale du produit), une dessiccation secondaire est nécessaire ; elle a lieu sous vide poussé et à une température élevée de manière à accélérer le processus. La durée de cette étape dépend de la porosité du produit et de la teneur finale en eau que l'on veut atteindre dans la matière sèche.

17.6.4 Appareillage

Le schéma de principe est montré par la figure 17.6.

Un *évaporateur*, équipé d'étagères, constitue l'enceinte dans laquelle se trouve le produit à lyophiliser. Dans un premier temps, il y aura congélation du produit. Par la suite, l'étagère apportera au produit la chaleur nécessaire à maintenir sa température pendant la lyophilisation.

Le *condenseur*, relié à l'évaporateur, permet de recueillir la vapeur provenant de la sublimation sous une forme condensée et solide. Il peut se présenter sous la forme d'une plaque froide ou d'un serpentin. Sa température doit être bien inférieure à celle du produit en voie de lyophilisation, ainsi la vapeur d'eau issue de l'évaporateur sera entièrement captée au niveau du condenseur, sans arriver à la pompe à vide.

La réfrigération du piège peut être obtenue par détente directe d'un gaz ou par circulation d'un liquide froid (alcool, etc.) à travers le serpentin.

C'est la surface de condensation et donc le volume total du piège qui détermine la capacité de sublimation totale de l'appareil.

La *pompe à vide* permet de maintenir suffisamment basse la pression régnant à l'intérieur de l'installation afin de provoquer la sublimation rapide de la glace par élimination des gaz incondensables (fuites de l'appareil, désorption de la matière sèche).

Les pompes utilisées sont du type à palettes, combinées quelquefois avec des pompes *Roots* pour améliorer la qualité du vide obtenu.

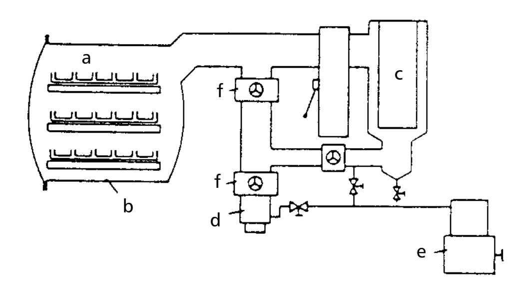


Figure 17.6 – Installation de lyophilisation : a) plateaux chauffés ou refroidis; b) enceinte sous vide; c) condenseur des cristaux; d) pompe à diffusion vide poussée; e) pompe primaire; f) vannes.

17.6.5 Applications

Trois domaines se partagent actuellement le champ des applications de la lyophilisation : industries alimentaire et pharmaceutique, microbiologie.

La qualité primordiale des produits lyophilisés est leur aptitude au stockage pendant de longues périodes en absence de tous soins et cela sans altération.

Les produits ainsi obtenus présentent une grande porosité, une grande facilité à la redispersion et à la remise en solution.

Si, en général, les solutions sont aqueuses (sublimation de la glace), il existe également des cryodessiccations en milieu non aqueux. On peut citer :

– les solutions d'huile animale vitaminées en milieu tétrachlorure de carbone ($T = -80$ °C) ;
– les solutions de phospholipides en milieu benzénique ($T = -75$ °C) ;
– différents solvants (dioxane ($T = 0$ °C), chloroforme ($T = -70$ °C)), utilisés pour éliminer les cryo-protecteurs non sublimables (glycerol) qui gênent les opérations de dessiccation.

18 • ADSORPTION

18.1 Définition et applications

18.1.1 Définition

L'*adsorption* est l'accumulation (concentration), à la surface d'un solide (ou d'un liquide) soumis à une atmosphère gazeuse, d'ions, molécules et particules colloïdales provenant de la phase vapeur et qui modifient les propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant. L'espèce adsorbée est l'*adsorbat* et la surface adsorbante est l'*adsorbant*.

Les trois modes classiques de l'adsorption sont :

– L'adsorption d'un gaz pur par un adsorbant, ce qui se manifeste par la chute de pression du gaz mis en contact de l'adsorbant.
– L'adsorption d'un mélange gazeux binaire A + B; si B n'est pas adsorbable, l'adsorption du constituant A est la même que s'il était seul à une pression égale à sa pression partielle. Dans le cas où A et B peuvent être adsorbés, on doit tenir compte de 3 paramètres; en supposant la pression et la température constantes, l'adsorption sera fonction de la composition de la phase gazeuse.
– L'adsorption d'un mélange liquide; utilisable sur le plan pratique dans le cas des mélanges présentant un phénomène d'adsorption préférentielle.

Les surfaces (ou interfaces) adsorbantes sont liquide-gaz, liquide-liquide (émulsions), solide-liquide et solide-gaz; c'est ce dernier type de surface qui fait l'objet de ce chapitre.

L'adsorption est très différente de l'absorption, la distillation ou l'extraction, car cette opération implique un fluide et un solide. Les solides étant

difficilement transportables, il est nécessaire, pour effectuer la séparation, de faire transiter le fluide à travers un lit solide stationnaire.

Il est nécessaire d'observer la différence entre l'adsorption d'un *gaz permanent* qui se déroule à une température supérieure à sa température critique et l'adsorption d'une *vapeur* condensable dans laquelle la pression ne peut pas dépasser la pression de saturation à la température des mesures.

18.1.2 Types d'adsorption

D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption gaz-solide s'effectue à pression et température constantes; il lui correspond en général une diminution d'enthalpie : elle s'accompagne d'un certain dégagement de chaleur (l'énergie d'adsorption). La valeur variable de cette énergie a amené à distinguer deux formes tout à fait différentes d'adsorption.

■ Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les *forces de Van der Waals.*

Ce type d'adsorption se caractérise par :

– la rapidité dans l'établissement de l'équilibre (dépendant de la température, concentration et pression) entre la phase adsorbée et la phase fluide. Si, parfois, l'équilibre n'est atteint qu'au bout d'un temps plus ou moins long, on admet que cela vient du fait que l'adsorption superficielle est accompagnée d'autre phénomènes : dissolution du gaz dans les solides et condensation capillaire dans les pores et les capillaires du solide. On la désigne parfois sous le nom de *sorption* ;
– la réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température;
– une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
– une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

■ Chemisorption

C'est une adsorption du type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals)

avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chemisorption se caractérise par :

– un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
– une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température;
– une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieures à l'adsorption physique;
– la non-réversibilité;
– une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats (propriété utilisée par la catalyse hétérogène).

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

■ Persorption

Elle constitue un cas particulier de l'adsorption chimique. Certaines molécules d'une substance sont retenues dans les canaux du réseau cristallographique de l'adsorbant jouant ainsi le rôle d'un tamis moléculaire. Par exemple, les aluminosilicates qui retiennent par persorption l'eau, le méthanol, etc.

18.1.3 Applications

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencie des autres procédés de séparation, à savoir :

– la rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes;
– la rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voir une toxicité;
– la sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

– le séchage, purification et désodorisation des gaz;

– le raffinage des produits pétroliers ;
– la catalyse de contact ;
– la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
– la récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
– la décoloration des liquides ;
– la chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).

18.2 Considérations théoriques

18.2.1 Équilibre d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est un processus non stationnaire qui s'arrête au moment où s'établit un équilibre thermodynamique entre adsorbat et absorbant. Cet équilibre est conditionné par la nature de deux phases, la pression partielle (ou concentration) de l'adsorbat et la température.

L'adsorption est facilement réversible, semblable à la condensation dans une transformation évaporation – condensation.

Étant plus facile (au point de vue expérimental) de se placer dans des conditions isothermes que dans des conditions isobares, on présente de préférence les données relatives à l'adsorption par une *isotherme* dite d'*adsorption* (ou *isotherme de Gibbs*) sur un diagramme de coordonnées : quantité (volume) de gaz absorbé – pression partielle (ou concentration) en phase gazeuse.

On exprime cette isotherme, pour chaque température, par une relation déterminée empiriquement entre le nombre de molécules adsorbées et la pression du gaz ou la concentration de la solution.

En fonction du couple adsorbat – adsorbant et de la façon d'obtenir l'adsorbant, il est possible de classer les isothermes comme sur la figure 18.1.

On observe que les différentes isothermes s'arrêtent à une pression de saturation P_{sat}, pression qui dépend du système adsorbat – adsorbant et de la température.

L'étude systématique des isothermes de nombreux systèmes permet de conclure que les trois premières formes sont les plus représentatives, et la seconde de loin la plus répandue. La forme de cette isotherme (en S) s'explique par le fait que lorsque la pression à l'équilibre se rapproche de la pression de liquéfaction, il existe une infinité de couches monomoléculaires adsorbées.

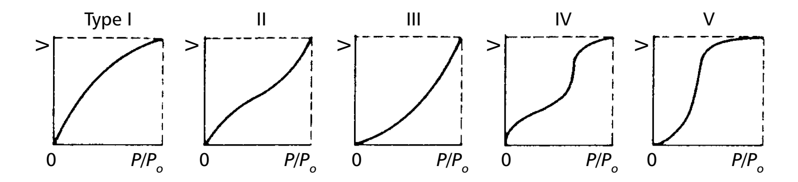


Figure 18.1 – Différents types de courbes isothermes d'adsorption.

18.2.2 Théories de l'adsorption

L'un des buts poursuivi par la recherche dans le domaine de l'adsorption est d'établir des équations permettant de rendre compte de la forme des isothermes.

■ Théorie de la couche monomoléculaire

Cette théorie développée par *Langmuir* considère que la substance adsorbée (adsorbat) forme une couche monomoléculaire à la surface de l'adsorbant. Ainsi, suite à leur attraction réciproque, les molécules de gaz entrant en contact avec la surface du solide y sont retenues ; les molécules en collision avec une molécule déjà absorbée rebondissent immédiatement dans la phase gazeuse.

■ Théorie de la couche multimoléculaire

La théorie proposée par *Langmuir et Brunauer* admet le dépôt successif de plusieurs niveaux de molécules qui forment une couche multimoléculaire. Cela s'explique par les attractions entre les molécules adsorbées,

ainsi que par l'attraction exercée par la surface du solide au-delà de la première couche, donc la formation d'une couche multimoléculaire. L'adsorption à plusieurs couches est traitée comme une condensation liquide – vapeur se superposant à l'adsorption de la première couche.

■ Théorie de la condensation pelliculaire

Cette théorie considère que l'adsorption résulte de la condensation des vapeurs d'une substance adsorbée suite à la diminution de la pression de saturation dans les pores et les capillaires du solide.

Lorsque les adsorbants contiennent des pores de très petit diamètre (quelques nanomètres ou quelques dizaines de nanomètre), il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat. Elle se traduit par des portions d'isothermes où les pressions d'équilibre apparent sont supèrieures (respectivement inférieures dans le cas de la désorption). Ce phénomène est très délicat à interpréter.

Afin d'expliquer le phénomène d'adsorption dans sa globalité, il n'est pas possible de séparer ces théories, chacune d'elles caractérisant certains aspects de l'adsorption.

18.2.3 Équations de l'adsorption

Il existe diverses équations pour décrire les isothermes d'adsorption des gaz. Les plus utilisées sont les suivantes.

■ Relation de Freundlich

Cette équation d'isotherme, la plus générale, décrit convenablement les données expérimentales. Elle n'a pas pu être établie théoriquement d'une manière rigoureuse. Elle est de la forme :

$$V = kp^n \tag{18.1}$$

ou encore :

$$V = k_1 C^n \tag{18.2}$$

avec k et n des constantes caractéristiques du système adsorbant–adsorbat et déduites expérimentalement, à une température donnée, en utilisant un système de coordonnées logarithmiques, où les isothermes sont des droites. On a, en effet :

$$\log V = \log k + n\log p \qquad (18.3)$$

et :

$$\log V = \log k_1 + n\log C \qquad (18.4)$$

V représente, à des conditions normales, le volume de gaz adsorbé par l'unité de masse d'adsorbant (1 g).

La relation de Freundlich n'est valable que pour des pressions partielles qui ne sont pas trop élevées; elle doit être utilisée dans un domaine où des données expérimentales sont acquises.

Relation de Langmuir

On suppose que la surface du solide est homogène, que les molécules adsorbées ne présentent pas d'interactions entre elles et qu'elles peuvent former au plus une couche monomoléculaire. Cette relation a été établie sur l'hypothèse de l'équilibre issu de l'adsorption et désorption simultanées : à un moment donné, l'adsorption est proportionnelle à la surface encore libre $A(1 - \Phi)$, alors que la désorption est proportionnelle à la surface $A\Phi$ occupée par l'adsorbat. À l'équilibre :

$$a(1 - \Phi)p = b\Phi \qquad (18.5)$$

ou encore :

$$\Phi = \frac{m}{m_0} = \frac{ap}{ap + b} \qquad (18.6)$$

avec Φ la fraction de surface recouverte d'adsorbat, m_0 la quantité de gaz nécessaire pour que toute la surface d'un gramme d'adsorbant soit recouverte d'une couche monomoléculaire, c'est-à-dire la valeur de m correspondant à $\Phi = 1$, et a, b des constantes spécifiques du système.

Relation de BET (Brunauer, Emmet et Teller)

Les trois auteurs ont généralisé la théorie de Langmuir en admettant que l'adsorption correspond à plusieurs adsorptions monocouches, se comportant donc comme si elle était seule. La relation proposée est de la forme :

$$m = \frac{m_0 A}{(1-x)[1-x(1+A)]} \qquad (18.7)$$

avec A une constante, x la pression relative ($x = p/p_o$), p_o la pression de vapeur saturante de l'adsorbant.

Relation de Henry

Cette isotherme concerne uniquement des adsorptions très faibles et se présente sous la forme :

$$V = k_o p \qquad (18.8)$$

avec k_o une constante.

Pour l'adsorption de certains constituants organiques en solutions aqueuses sur charbon actif, Freundlich propose l'équation d'équilibre empirique :

$$m_s = a_t (C^\star)^{1/n} \qquad (18.9)$$

avec m_s la masse de soluté adsorbé par unité de masse de charbon actif, a_t et n des constantes dont la dernière plus grande que l'unité, $C^\star$ la concentration de soluté dans la solution à l'équilibre avec la concentration du solide.

18.3 Cinétique de l'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

Le transfert de masse de l'adsorbat, de l'atmosphère gazeuse vers la surface ou dans la masse de l'adsorbant, passe par les étapes suivantes :

– transfert par convection ou par diffusion (selon que la phase du milieu ambiant est en mouvement ou au repos) dans le milieu du fluide ambiant (transfert de masse externe) ;
– transfert par diffusion, dans la couche limite, entre la phase ambiante et la surface extérieure de l'adsorbant ;
– transfert par diffusion dans les pores de l'adsorbant (transfert de masse interne) ;
– transfert interphasique à la surface du système adsorbat – adsorbant ;
– transfert par diffusion dans la couche limite solide de la surface de l'adsorbant ;
– transfert par diffusion dans la masse de l'adsorbant.

Les deux premières étapes dépendent des caractéristiques hydrodynamiques du système (type d'appareil, vitesse), les suivantes étant fonction des constantes physiques de l'adsorbat (spécialement le coefficient de diffusion), de la nature chimique et de l'état physique de l'adsorbant.

On considère d'habitude l'adsorption comme un processus qui atteint un équilibre presque instantanément, cette hypothèse se révélant satisfaisante dans de nombreux systèmes. Un équilibre long à réaliser caractérise normalement l'adsorption chimique, tandis que l'on considère une durée très brève comme la caractéristique propre de l'adsorption physique. L'établissement de l'équilibre présente, en général, une dépendance exponentielle par rapport au temps, ce qui est la caractéristique des phénomènes du premier type.

La dernière étape est considérée comme extrêmement rapide et, si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption, faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse (diffusivité moléculaire du gaz, nombre de Reynolds) auxquels s'ajoute éventuellement la contribution tourbillonnaire en cas de passage turbulent du gaz sur l'adsorbant. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption.

Les considérations théoriques au sujet de l'adsorption se limitent aux indications générales du fait de :

– l'absence d'une théorie unifiée satisfaisante, représentative des conditions expérimentales ;
– l'état inconnu de la surface de l'adsorbant ;
– l'absence d'une définition au sujet de la porosité, sans préciser le nombre, la forme et la grandeur des pores ;
– l'existence de très nombreux adsorbants qui conduisent à une multitude de variétés avec un comportement spécifique.

Pour toutes ces raisons, on fait appel à des notions et des règles pratiques.

La capacité *d'adsorption* d'un solide adsorbant s'exprime par la quantité de matière adsorbée (en grammes) par gramme ou cm^3 d'adsorbant ; elle varie avec la nature de l'adsorbant, avec la concentration ou la pression partielle de l'adsorbat en phase fluide et avec la température. La fixation d'un gaz ou vapeur croît fortement quand la température diminue.

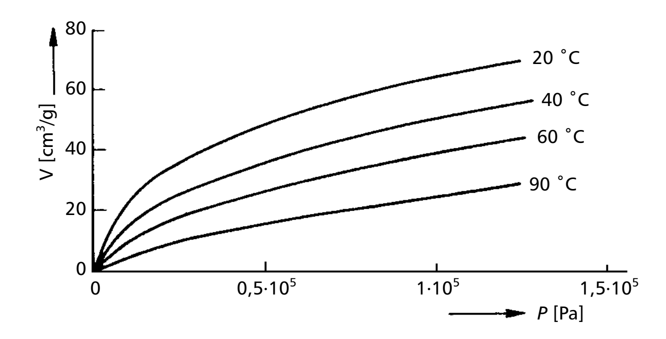


Figure 18.2 – Isotherme d'adsorption de l'éthylène sur du charbon actif.

Sur la figure 18.2, on peut remarquer l'influence de la température sur la capacité d'adsorption de l'éthylène par le charbon actif.

On distingue :

– une *capacité d'adsorption statique*, lorsque l'adsorbant se trouve en contact avec le gaz (ou liquide) stationnaire et ayant une certaine concentration;

– une *capacité d'adsorption dynamique*, lorsque l'adsorbant est soumis à un flux continu de fluide à adsorber.

Dans ce cas, l'adsorption est dite saturée au moment où des traces d'adsorbat sont relevées dans le courant à la sortie du lit d'adsorbant. Généralement inférieure à la capacité d'adsorption statique, la capacité d'adsorption dynamique varie de 60 ou 70 %, pour un appareil travaillant avec gel de silice, à 85 ou 90 % pour l'adsorbeur industriel à charbon actif. L'adsorption est sélective, étant donné qu'un certain solide adsorbant manifeste une préférence pour un ou plusieurs composants d'un mélange. Par exemple, le gel de silice adsorbe facilement les vapeurs d'eau d'un mélange gazeux, tandis que le charbon actif n'est pas efficace.

Il faut aussi souligner qu'une substance remplace une substance adsorbée antérieurement, si pour cette dernière, la capacité d'adsorption de l'adsorbant est plus faible.

Les composants chimiques appartenant à une série homologue sont adsorbés dans des quantités variant directement avec la masse moléculaire.

Exemple

1 gramme de charbon actif adsorbe, à partir d'une solution aqueuse 0,4 molaire :

- 1,6 mol d'acide formique (HCOOH),
- 1,8 mol d'acide acétique (CH_3COOH),
- 2,4 mol d'acide propionique (C_2H_5COOH),
- 3,6 mol d'acide butyrique (C_3H_7COOH).

L'adsorption étant un phénomène réversible, lorsqu'un gaz (ou vapeur) a été adsorbé par le solide, tout ou une partie des matières adsorbées peuvent être désorbées, ce qui a pour effet de régénérer l'adsorbant. La régénération est une opération complexe, faisant appel à des équipements coûteux. C'est pourquoi on ne l'envisagera que pour des installations très importantes. Assez souvent, au moment où l'adsorbant est saturé ou partiellement colmaté, on se contente de le remplacer.

18.4 Adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité.

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles sont les suivants.

18.4.1 Charbon actif

Disponible en poudre ou en grains, le charbon actif est obtenu par traitement spécial (pyrolyse) de charbons naturels (anthracite, tourbe) ou artificiels (bois de noix de coco carbonisé). Après traitement, le charbon actif dispose d'une surface spécifique de l'ordre de 500 à 1 000 m^2/g avec des pores de 10 à 60 Å, une faible densité apparente (0,5 kg par litre) et surtout deux propriétés principales : un pouvoir adsorbant et un pouvoir catalyseur.

Le charbon actif est utilisé pour :

- la décoloration des jus sucrés et des graisses végétales,
- la production d'eau potable, pour ses propriétés de catalyseur dans le traitement de l'eau (désodorisation par déchloration et détoxication de l'eau ozonée),
- la récupération des solvants,
- le conditionnement de l'air.

18.4.2 Gel de silice

Le gel de silice se présente sous la forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de 600 à 800 m^2, dont la taille des pores varie de 20 à 50 Å. Il s'obtient par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. Le gel de silice est employé essentiellement à la déshydratation des gaz et liquides et également au fractionnement des hydrocarbones.

18.4.3 Alumine activée

L'alumine activée dispose d'une surface de 200 à 500 m^2 avec des pores de 20 à 140 Å. Elle résulte du traitement thermique de l'oxyde d'aluminium précipité ou de la bauxite. L'alumine est utilisée dans le séchage des gaz et des liquides.

18.4.4 Argiles activées (ou terres décolorantes)

On obtient les argiles activées par addition d'eau à certaines qualités d'argile (bentonite, kaolinite, terre de Fuller), puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. L'opération est suivie d'un lavage et séchage à des conditions déterminées. Il apparaît qu'une valeur du rapport SiO_2/Al_2O_3 plus grande confère à l'adsorbant un pouvoir de décoloration plus important.

La décoloration et la purification des huiles minérales et végétales utilisent ce type d'adsorbant.

18.4.5 Tamis moléculaires

Du groupe des aluminosilicates cristallins, les tamis moléculaires appartiennent à la famille de minéraux connue sous le nom de *zéolithes*. Leur structure cristalline consiste essentiellement en un squelette tridimensionnel de tétraèdres de SiO_4 et de AlO_4, reliés entre eux par la mise en commun d'atomes d'oxygène. Le diamètre effectif des pores est de 3 à 5 Å pour les filtres moléculaires commercialement appelés « type A » et de 8 à 11 Å pour ceux de type X. Les tamis moléculaires permettent la séparation des molécules d'un mélange d'après leur taille et leur forme, par exemple la séparation des hydrocarbures à chaîne linéaire et des hydrocarbures à chaînes ramifiés ou des hydrocarbures cycliques.

18.5 Procédés et appareillage

Dans l'utilisation pratique des phénomènes d'adsorption des mélanges gazeux, le fonctionnement d'une colonne est de nature intermittente et doit compter plusieurs phases.

Les opérations à réaliser dans chaque installation d'adsorption sont :
– la fixation de l'adsorbat sur le solide adsorbant; cette phase doit être stoppée quand la ZTM atteint la pureté recherchée, en sortie de la colonne (la ZTM, *zone de transfert de masse* est telle que les résistances aux transferts internes et externes provoquent la modification du front théorique de séparation);
– la désorption;
– la régénération de l'adsorbant, y compris le refroidissement et le séchage.

Il est évident que pendant ces phases on doit adopter les conditions les plus favorables, à savoir : température faible et pression élevée pour l'adsorption et température élevée est pression réduite pour la désorption.
Parmi les méthodes d'adsorption les plus courantes, on distingue :
– l'*adsorption statique* (simple contact) à un ou plusieurs étages, dite aussi *adsorption en batch*;
– l'*adsorption dynamique* ou à *contre courant*.

18.5.1 Adsorption statique

Dans l'adsorption statique, qui est effectuée dans un espace clos, l'adsorbant finement divisé est introduit dans le fluide contenant l'adsorbat et bien mélangé afin d'avoir une répartition uniforme. Pour le calcul de ce procédé, on doit connaître l'isotherme d'adsorption et le bilan de matières. Il est possible d'écrire :

$$c_{is}A + c_iF = c_{eq}A + c_fF \tag{18.10}$$

où A est la quantité d'adsorbant, F le volume de fluide à traiter, c_i la concentration initiale du fluide à traiter, c_f la concentration finale du fluide à traiter, c_{is} la concentration initiale du soluté, et c_{eq} la valeur de la concentration du soluté à l'équilibre.
Sur un diagramme on représente l'isotherme d'adsorption et la concentration du soluté en fonction de la concentration du fluide à traiter; l'intersection de ces deux courbes donne les valeurs finales à l'équilibre.
Cette technique est utilisée pour le traitement de solutions qui contiennent de petites quantités de produits (industrie pharmaceutique), soit en vue de récupérer certaines substances, soit en vue de purifier les solutions.

L'appareillage d'une telle installation se compose habituellement :
– d'un mélangeur, nécessaire à la mise en contact du liquide avec l'adsorbant,
– d'un séparateur (filtre) utilisé dans la séparation du liquide purifié et du solide usagé.

Si la matière fixée sur le solide est celle recherchée, on peut la récupérer par traitement du solide au moyen d'un bon solvant de l'adsorbat, suivie d'une distillation ou d'un entraînement à la vapeur pour récupérer le solvant.

Dans le cas des gaz, l'adsorption statique avec gel de silice ou alumine s'applique spécialement à la réduction de l'humidité afin de protéger les matériaux sensibles à la corrosion.

Si le but recherché est la purification (ou décoloration) d'un liquide, on lave l'adsorbant saturé à l'aide d'un solvant convenablement choisi pour récupérer les fractions de liquide imprégnant le solide, puis on régénère ce dernier de la façon habituelle, avec un courant de vapeur qui se substitue à l'adsorbat et l'entraîne hors de l'adsorbant.

18.5.2 Adsorption dynamique

L'adsorption dynamique (ou *percolation*) est utilisée spécialement en milieu gazeux. Elle consiste à faire traverser une couche (lit) d'adsorbant fixe, mobile ou fluidisé par un courant à traiter.

■ Étapes de l'adsorption dynamique

Une adsorption en lit fixe peut fonctionner en discontinu ou en pseudo-continu. Les trois étapes d'un étage d'adsorption sont :

□ Adsorption

Le gaz traverse la colonne et donc le lit d'adsorbant de haut en bas ; cette phase est terminée lorsque dans l'effluent apparaisse des traces du composant à absorber, ou quand la concentration de l'effluent atteint une limite préétablie. La figure 18.3 montre schématiquement le déroulement de l'adsorption.

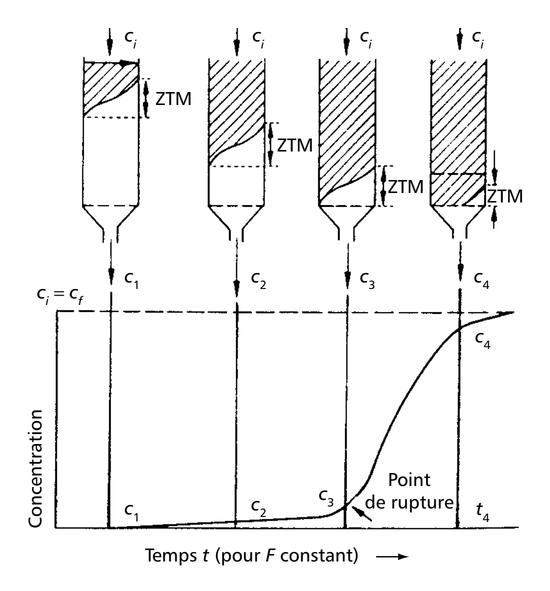


Figure 18.3 – Adsorption dynamique idéale en colonne (la courbe indique le point de rupture ZTM).

Les résistances aux transferts internes et externes provoquent la modification du front théorique de séparation (cas idéal) dans une zone appelée *zone de transfert de masse* (ZTM).

La variation du composé gazeux adsorbable dans la ZTM donne une courbe dite *courbe de rupture*. À l'instant où la couche d'adsorbant saturé est telle que la ZTM arrive vers le niveau inférieur de la colonne, on dit que le gaz adsorbable commence à percer la colonne ; ce moment correspond au *point critique* ou *point de rupture*. On remarque aisément que ce moment se trouve avant l'arrivée du front théorique.

☐ Désorption

Les adsorbants ont une période d'utilisation limitée car ils deviennent inactifs après un certain temps.

La désorption de l'adsorbat (ou la régénération de l'adsorbant) se réalise en portant l'adsorbant à des conditions favorables à la désorption, par chauffage ou en réduisant la pression totale ou partielle.

S'il s'agit de gaz non utiles, par exemple désorption de l'humidité après le séchage des gaz, on utilise un gaz chaud (air ou gaz inerte). Dans le cas où l'on doit récupérer l'adsorbat, on utilise la vapeur d'eau; le mélange formé par la substance entraînée et la vapeur d'eau est successivement dirigé vers un condenseur et un séparateur, ce qui permet de recueillir l'eau condensée et l'adsorbat.

☐ Refroidissement

l'adsorbant est refroidi à la fin de l'opération dans un courant d'air froid, afin de pouvoir démarrer un nouveau cycle. Après plusieurs cycles, l'adsorbant perd de son activité (colmatage des pores) et un traitement de réactivation dans un four à haute température s'avère nécessaire.

■ Schémas d'installation

Il est rare qu'une installation fonctionne en discontinu, avec un seul adsorbeur. En règle générale, une installation travaille en régime pseudo-continu, avec deux ou plusieurs adsorbeurs qui se trouvent à un moment donné à différentes phases du cycle. Les schémas suivants sont possibles :

– installation à 2 adsorbeurs (figure 18.4) ; un appareil en adsorption et le deuxième en régénération et refroidissement;

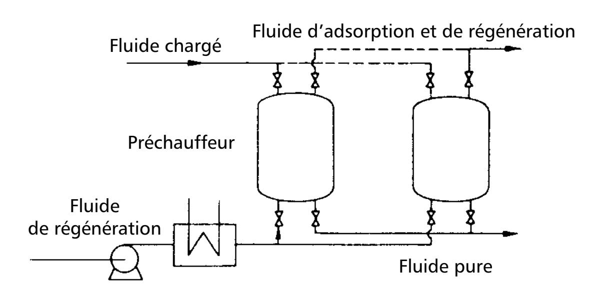


Figure 18.4 – Installation d'adsorption avec deux appareils en adsorption et en régénération.

– installation à 3 adsorbeurs (figure 18.5) ; un appareil en adsorption, le deuxième également en adsorption afin d'éliminer toute trace d'adsorbat, entre le point de rupture et l'épuisement total de l'adsorbat. Le troisième en régénération.

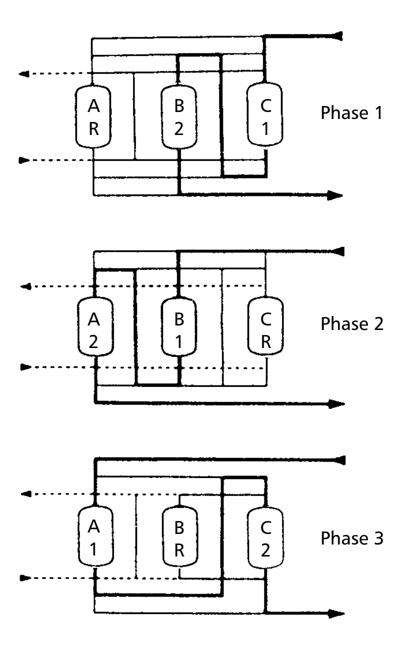


Figure 18.5 – Installation d'adsorption avec trois appareils (A, B, C : adsorbeurs) : 1 et 2, appareils en série; R, appareil en régénération.

■ Relations de l'adsorption dynamique

La hauteur du lit Z_B dans la colonne utilisée jusqu'à l'instant où l'on atteint le point de rupture s'obtient avec la relation :

$$Z_B = \left(\frac{t_u}{t_t}\right) Z_t \qquad (18.11)$$

où t_u/t_t est la fraction de la capacité totale d'adsorption du lit fixe ou encore la hauteur utilisée jusqu'au point de rupture, et Z_t la hauteur totale du lit fixe.

Par ailleurs, le temps équivalent à la capacité totale d'adsorption t_t s'exprime par :

$$t_t = \int_0^\infty [1 - (c/c_i)]\mathrm{d}t \tag{18.12}$$

et le temps t_u nécessaire à l'effluent pour atteindre son niveau maximal permis, par :

$$t_u = \int_0^{t_2} [1 - (c/c_i)]\mathrm{d}t \tag{18.13}$$

La valeur t_u est très proche de t_z où la concentration atteint le point critique et qui correspond à la surface hachurée sur la figure 18.6.

La longueur du lit non utilisé sera :

$$Z_{NB} = [1 - (c/c_o)]Z_T \tag{18.14}$$

d'où il résulte, pour la hauteur totale du lit :

$$Z_t = Z_{NB} + Z_B \tag{18.15}$$

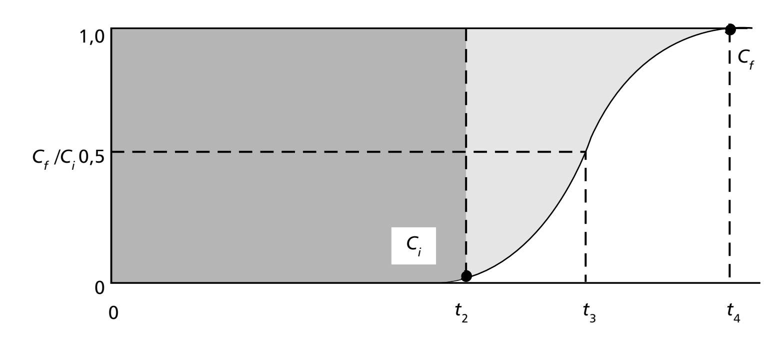


Figure 18.6 – Détermination des dimensions d'une colonne d'adsorption à partir de la courbe du point de rupture.

Dans ces relations, C_o ou C_i sont les concentrations du fluide d'alimentation et C la concentration dans un point du lit d'adsorbant.

18.5.3 Hypersorption

L'hypersorption est un procédé de *percolation en lit mobile* qui permet le fractionnement par adsorption sélective de certains mélanges gazeux. Il est donc l'équivalent de la rectification pour l'adsorption.

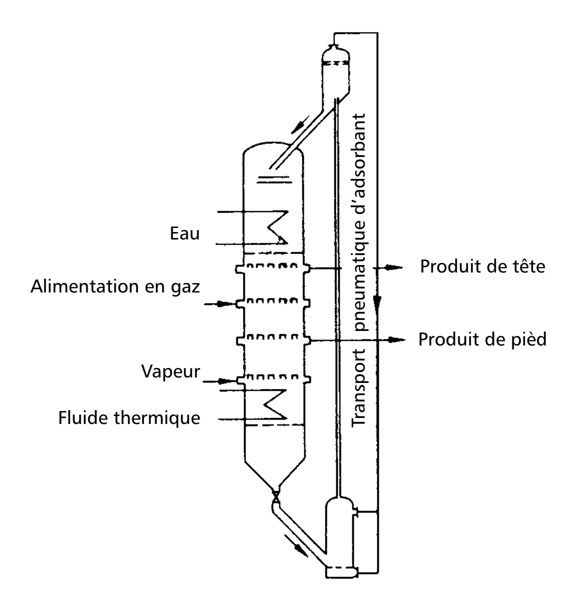


Figure 18.7 – Installation d'adsorption : procédé par hypersorption.

Dans la colonne de l'installation (figure 18.7), qui mesure entre 25 et 30 m de haut et peut atteindre jusqu'à 1,30 m de diamètre, l'adsorbant (charbon activé en grains) se déplace par gravité de haut en bas, son débit

étant déterminé par un dispositif mécanique (grille à ouverture réglable). Dans sa descente, le solide encore chaud traverse quatre tronçons correspondant au quatre phases du cycle : refroidissement, adsorption, fractionnement et désorption.

Le mélange gazeux à fractionner est introduit immédiatement au-dessous du tronçon d'adsorption et traverse à contre courant le solide adsorbant, ce qui permet aux composés adsorbables de s'y fixer. La fraction de gaz non adsorbable est dirigée hors de la colonne avant de pénétrer dans la zone de refroidissement. L'adsorbant chargé de matières fixées provenant dans la zone d'adsorption est soumis, en bas de colonne, à un traitement de désorption au moyen de la chaleur et de la vapeur d'eau. Les constituants gazeux libérés remontent dans la colonne vers la zone de fractionnement. En contact avec l'adsorbant chargé, il se produit sur adsorbant un échange entre les fractions légères et les fractions lourdes qui se fixent préférentiellement et cela conduit à une libération des constituants les plus légers. Ces derniers sont évacués en tête du tronçon de fractionnement, le mélange formé des parties lourdes et de la vapeur d'eau sortant en bas de ce tronçon.

L'adsorbant régénéré, arrivé en pied de colonne, est réintroduit à l'aide d'une soufflante qui aspire une fraction de l'effluent gazeux léger.

Ce procédé d'adsorption à été conçu spécialement pour le fractionnement des hydrocarbures gazeux légers, permettant par exemple d'obtenir de l'éthène pure à partir d'un mélange d'éthène (6 %), de méthane, d'hydrogène et de traces d'autres gaz plus volatils que l'éthène.

18.6 Procédés de régénération

Une fois le lit d'adsorbant complètement saturé, on effectue la régénération (désorption d'un gaz adsorbé) soit en chauffant le lit d'adsorbant à une température convenable, soit en diminuant la pression du gaz dans la phase gazeuse en équilibre. La figure 18.8 illustre les effets de ces deux opérations sur les quantités adsorbées.

La régénération peut s'effectuer par une des méthodes suivantes.

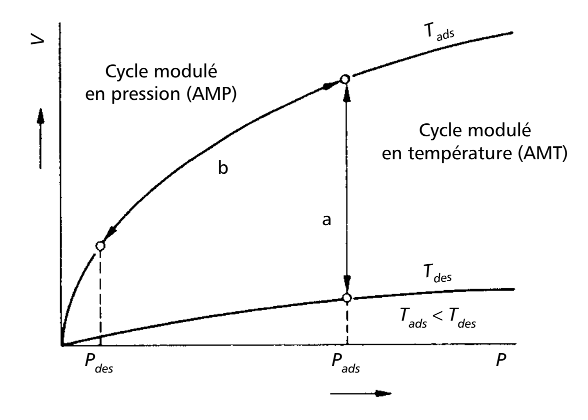


Figure 18.8 – Représentation schématique : a) de la désorption thermique; b) de la désorption par dépressurisation.

■ Cycle d'adsorption modulé en température (AMT)

L'opération est réalisée en chauffant le lit d'adsorbant à l'aide d'un courant d'air ou de gaz surchauffé. À la fin, il est nécessaire de refroidir le lit afin de l'utiliser dans un nouveau cycle. Il faut compter plusieurs heures pour ce type de régénération.

L'AMT est recommandé pour les composés fortement adsorbés lorsque :

– une faible variation de la température entraîne de fortes variations de la masse adsorbée ;
– les composés désorbés peuvent être obtenus concentrés.

■ Cycle d'adsorption modulé en pression (AMP)

Dans ce cas, le lit est désorbé par une réduction de pression à une température constante. La purge se fait en balayant le lit au moyen d'une petite fraction du gaz purifié. Le temps de régénération est très court, comparé au procédé AMT. Le choix de la pression de désorption (généralement entre 0,3 et 5 MPa) peut être conditionné par le sens de son influence sur le facteur de séparation.

L'AMP convient pour :
– l'obtention à l'état très pur des composés peu adsorbés ;
– la réalisation des cycles rapides d'adsorption-désorption entraînant une utilisation plus rentable de l'adsorbant.

■ Cycle de balayage à gaz inerte

On passe à travers le lit un gaz non adsorbable qui fait baisser la pression partielle ou la concentration autour des particules et qui rend la désorption possible. La durée de régénération est de quelques minutes.

■ Cycle à déplacement de purge

La pression et la température restent constantes ; un gaz ou un liquide plus facilement adsorbable que le gaz adsorbé est utilisé dans le but de déplacer l'adsorbat. La durée du cycle est de l'ordre de quelques minutes.

18.7 Cas d'adsorptions particulières

18.7.1 Échangeurs d'ions

Les processus d'échange d'ions sont essentiellement des réactions chimiques entre ions en solution et ions dans une phase solide insoluble. Les techniques utilisées dans l'échange d'ions sont très proches de celles utilisées dans l'adsorption, raison pour laquelle ce processus peut être considéré comme un cas spécial de l'adsorption.

Les échangeurs d'ions sont des composés solides insolubles ou des liquides non miscibles comportant des cations ou des anions mobiles susceptibles d'être échangés réversiblement et stoechiométriquement avec les ions de mêmes signes des solutions d'électrolytes avec lesquelles ils sont mis en contact jusqu'à obtention d'un équilibre dicté par la loi d'action de masse.

Les échangeurs d'ions doivent leurs propriétés à la nature particulière de leur structure chimique : des ions mobiles greffés à la structure de base (squelette) par l'intermédiaire de groupements chimiques appelés « groupements (matrices) fonctionnels ».

La structure de base étant obtenue par synthèse organique (polymérisation), les échangeurs d'ions sont très couramment appelés *résines échangeuses d'ions*. Les groupements fonctionnels sont obtenus soit directement lors du processus de polymérisation, soit par traitement ultérieur du polymère. La nature chimique de la structure de base et celle des groupements fonctionnels confère à l'échangeur d'ions des caractéristiques mécaniques et chimiques spécifiques. Chaque échangeur d'ions a des affinités différentes pour les divers ions de l'eau avec lesquels il est mis en présence. Chaque fois qu'une résine porteuse d'ions A pour lesquels elle a une affinité faible est mise en présence d'un liquide contenant des ions B pour lesquels la résine a une affinité plus grande, on constate que les ions B sont fixés par la résine qui cède en échange des ions A.

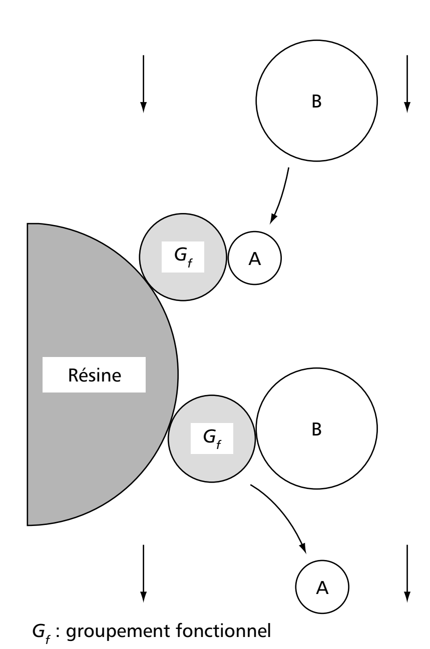


Figure 18.9 – Principe de l'échange d'ions.

Ainsi le liquide percolant sur l'échangeur d'ions s'appauvrit en ions B et s'enrichit en ions A (figure 18.9). Dans le même temps, la résine s'appauvrit en ions A et s'enrichit en ions B. L'échange a lieu quantité équivalente, par exemple des cations, pour quantité équivalente d'autres cations ; des ions de charges opposées n'étant pas affectés.

■ Classification des échangeurs d'ions

La classification des échangeurs d'ions peut se faire soit suivant leur fonction chimique, soit suivant leur nature.

□ Classification par fonction chimique

D'après la fonction chimique on distingue les échangeurs de cations, les échangeurs d'anions et les échangeurs amphotères.

Échangeurs de cations

Les ions mobiles sont des cations et la réaction d'échange type s'écrit :

$$R - C_1 + A - C_2 \longleftrightarrow R - A_2 + A - C_1 \qquad (18.16)$$

Avec R la résine, C_1 le cation équilibrant (groupe fonctionnel), et $A - C_2$ un sel quelconque, en solution, du cation C_2.

Échangeurs d'anions

Les ions équilibrants mobiles sont des anions et la réaction d'échange se présente sous la forme :

$$R - A_1 + C - A_2 \longleftrightarrow R - A_2 + C - A_1 \qquad (18.17)$$

Avec A_1 l'anion équilibrant initial et $C - A_2$ le sel quelconque de l'anion C_2.

Échangeurs amphotères

Le groupement fonctionnel (matrice) porte simultanément et en quantités égales, des charges négatives et positives, ces charges étant équilibrées respectivement par des cations et des anions mobiles capables de s'allier respectivement aux anions et aux cations d'un sel quelconque.

☐ Classification par nature

D'après leur nature, on remarque les échangeurs minéraux et les échangeurs organiques.

Dans la première catégorie, on cite :

– les échangeurs minéraux naturels ; la plupart sont des aluminosilicates cristallins : zéolithes, argiles ou micas ;
– les échangeurs minéraux artificiels ;
– les tamis moléculaires.

Parmi les échangeurs organiques, les plus généralement utilisés sont des résines synthétiques classées selon leur constitution en résines de polycondensation et résines de polymérisation.

On utilise également des charbons sulfonés et des échangeurs liquides.

■ Résines échangeuses d'ions

Actuellement, on utilise presque exclusivement des *hauts polymères* comportant un réseau hydrocarboné sur lequel sont greffés des groupements fonctionnels ionisés ou ionisables qui confèrent à la résine la propriété d'échangeur.

Deux formes de résine sont disponibles sur le marché :

– les résines dites *standards*, microporeuses et de granulométrie comprise entre 0,2 et 2 mm ;
– les résines dites *monosphériques*, de type macroréticulées et de granulométrie très étroitement resserrée. La structure physique permet une cinétique de diffusion plus grande des ions dans les macropores et donc des rendements de régénération et des charges volumiques plus élevées (tant pendant le cycle de travail qu'au cours des régénérations).

■ Sélectivité des échangeurs d'ions

Les échangeurs d'ions sont dans certaines conditions capables de sélectivité, c'est-à-dire de ne fixer qu'un ion déterminé au milieu de plusieurs autres. Ceci dépend d'abord de l'affinité de la résine pour l'ion considéré, étant entendu que plus l'affinité est élevée, plus la régénération est difficile, sauf si l'affinité de l'ion pour la résine est artificiellement diminuée par formation d'un complexe en solution.

Les éléments suivants sont classés par ordre croissant de leur affinité :
– échangeurs de cations fortement acides (forme H^+) :

$$Cr^{3+} > Al^{3+} > Pb^{2+} > Fe^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} >$$
$$Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > Ag^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+$$

– échangeurs de cations faiblement acides (forme Na) :

$$H^+ > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Fe^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} >$$
$$Cd^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > Na^+$$

– échangeurs d'anions fortement basiques (forme OH) :

cyanures complexes métalliques > détergents anioniques >
complexes de l'EDTA > NO_{3-} > $HCrO_{4-}$ > Cl^- > HCO_{3-} > Cn^- > OH^-

Il faut signaler que ces trois types d'échangeurs d'ions sont fixés par les résines d'une façon quasi irréversible. Il est pratiquement impossible de les éluer (rupture de la liaison entre la résine et l'ion fixé et départ de cet ion dans le liquide de régénération) pendant les régénérations.
– échangeurs d'anions moyennement basiques (forme base libre) :

OH^- > $Fe(CN)_6^{4-}$ > $Cu(CN)_4^{3-}$ > $Ni(CN)_4^{2-}$ > détergents
anioniques > CrO_4^{2-} > SO_4^{2-} > NO_{3-} > SCN^- > CL^- > oxalate > F^-

■ Applications des échangeurs d'ions

On estime que 75 à 80 % des résines échangeuses d'ions sont principalement utilisées pour le traitement de l'eau. Les 20 à 25 % restants constituent un moyen efficace et élégant pour résoudre un grand nombre de problèmes de génie chimique (purification, catalyse, séparation, diffusion).
Les domaines d'application les plus importants sont :
– la permutation d'ions; l'exemple typique le plus important au point de vue économique est le traitement des eaux naturelles;
– la purification; la purification du plutonium 233, du protactinium 233 et la préparation de la streptomycine en sont quelques exemples;
– la séparation par chromatographie;
– la catalyse des réactions;

– l'électrochimie; l'électrodialyse et la fabrication de piles à combustibles constituent les domaines de prédilection; elles sont alors souvent utilisées sous la forme de membranes, c'est-à-dire des feuilles de 1 mm d'épaisseur environ.

18.7.2 Chromatographie

La chromatographie est à l'origine une technique d'analyse qui a été peu à peu transposée à l'échelle industrielle. Dans sa forme classique, son principe est le suivant : un échantillon du mélange à séparer est introduit dans une longue colonne d'adsorbant et poussé à travers cette colonne à l'aide d'un *fluide vecteur* ou *éluant*. Les constituants du mélange qui ont les interactions les plus fortes avec l'adsorbant sont ralentis dans leur progression et, en sortie de colonne, on recueille des fractions qui contiennent les différents constituants, cela dans un ordre qui reflète ces rétentions plus ou moins fortes. Ces fractions sont dirigées, à l'aide d'une vanne commutatrice, vers différents récipients ou vers des séparateurs secondaires qui permettent de séparer les produits recherchés de l'éluant, qui est recyclé. À l'échelle préparative ou industrielle, il est fréquent de recycler également des fractions mal séparées du *chromatogramme*. Le mécanisme de la chromatographie peut être considéré comme une répétition d'équilibres entre le fluide et l'adsorbant, et c'est l'équilibre de partage des constituants entre les deux phases qui régit la rétention, donc la séparation. En même temps, d'un point de vue global, on peut également voir la chromatographie comme une migration différenciée des constituants, dans une « barrière » qui est la colonne d'adsorbant.

Outre les familles chromatographiques, on distingue les modes, suivant la manière de gérer et de mettre en contact les phases. Ainsi, en chromatographie analytique, l'écoulement d'éluant n'est jamais interrompu, même pendant l'injection du mélange à séparer, qui représente en général une quantité infime par rapport à la capacité de fixation de la colonne. Les solutés se déplacent alors sous forme de pics très localisés. On parle de *chromatographie de pics* ou d'*élution*. À l'opposé, considérons l'adoucissement d'eau qui n'est autre qu'une forme de chromatographie d'échange d'ions sur colonne.

19 • DISTILLATION ET RECTIFICATION

19.1 Généralités

La *distillation* est une des méthodes de séparation les plus importantes dont dispose le génie chimique. Cette opération permet la séparation de un ou plusieurs constituants d'un mélange homogène liquide, en mettant à profit la différence de volatilité des constituants.

La distillation est une opération double; après chauffage jusqu'à l'ébullition, la phase vapeur surmontant le liquide bouillant et en équilibre avec celui-ci n'a pas la même composition. Par condensation de la phase vapeur, on obtient un liquide nommé *distillat* ou *extrait* (dit aussi *produit de tête*) dont la composition diffère de celle du mélange initial. La phase liquide non évaporée constitue le *résidu* ou le *raffinat* (appelée également *produit de pied* ou *de fond*).

À très peu d'exceptions, le distillat est enrichi en constituants *légers* de température d'ébullition moins élevée, tandis que le résidu est formé par les constituants lourds dont la température d'ébullition est plus élevée.

Pour réaliser des séparations poussées (obtention des constituants à des degrés de pureté élevée, en particulier lorsque ceux-ci ont des volatilités voisines), on a souvent recours à la rectification.

La *rectification* est une technique qui utilise une distillation répétée dans une colonne de manière à provoquer des échanges entre les phases vapeur montant et liquide refluant dans la colonne. La rectification consiste en un échange de matière entre une phase liquide et une phase vapeur circulant

à contre-courant dans une colonne destinée à la mise en contact intime des deux phases. Bien que fondée, pour une part, sur les mêmes lois physiques fondamentales que la distillation simple ou fractionnée, elle en diffère de façon essentielle. En effet, la distillation consiste simplement dans la formation, à partir d'une phase liquide, d'une vapeur de composition différente de celle du liquide, vapeur qui est immédiatement condensée et éventuellement recueillie en « fractions » séparées. La séparation et les conditions nécessaires à sa réalisation dépendent du système *liquide – vapeur* et, par conséquent, de l'équilibre liquide – vapeur du mélange à distiller.

La différence entre un fonctionnement en continu et en discontinu réside dans le fait que la composition du mélange chargé dans le bouilleur (chaudière) varie avec le temps en raison de l'évacuation progressive du composant volatil.

La distillation est une opération qui peut s'effectuer sous des pressions extrêmement différentes. Elle se déroule sous pression lorsque la charge traitée est très volatile. L'augmentation de la pression provoque l'augmentation de la température de rosée, la vapeur peut alors être condensée par de l'eau. On fera appel à la distillation sous vide lorsqu'on aura à distiller un mélange contenant soit des produits fort peu volatils, soit des produits instables thermiquement.

Parmi les innombrables applications de la distillation, il faut souligner que cette opération est à la base du raffinage des pétroles bruts.

19.2 Équilibres liquide-vapeur

Les différents mélanges de liquide peuvent être classés, d'après le nombre de leurs constituants, en mélanges binaires, ternaires… Les mélanges binaires, qui ont été les plus étudiés, seront seuls considérés ici. On distingue, d'après la solubilité réciproque des constituants :

- les mélanges homogènes comprenant :
  - les mélanges normaux parmi lesquels on rencontre les mélanges idéaux;
  - les mélanges anormaux ou azéotropiques;
- les mélanges hétérogènes.

■ Mélanges idéaux

On peut considérer qu'un mélange est idéal lorsque les écarts par rapport à la loi de Raoult sont faibles; ils sont constitués par des corps de même structure chimique (par exemple : hydrocarbures saturés isomères).

■ Mélanges azéotropiques

D'après la relation (19.5) de la volatilité relative, on observe qu'en raison de l'influence des coefficients d'activité, il est possible d'avoir $\alpha = 1$; il s'ensuit en tenant compte de l'équation reliant Y à X, que ces dernières valeurs sont alors égales. Le liquide et la vapeur ont la même composition et il n'y a plus de séparation; il se forme un *azéotrope*. Les courbes de rosée et d'ébullition présentent alors un point commun auquel correspond, le plus souvent, la température la plus basse de l'équilibre.

■ Mélanges hétérogènes

Dans ces mélanges, qui s'écartent totalement de l'état idéal, la solubilité réciproque des deux constituants liquides peut être partielle ou nulle.

19.2.1 Diagrammes de phase

La représentation graphique d'un système constitué par un mélange liquide binaire nécessite un diagramme à trois dimensions. Lorsqu'on se fixe l'une des variables, la relation entre les variables restantes peut être représentée par un diagramme plan.

Les différents types de diagramme utilisés sont :

- à *température constante* :
  - le diagramme pression – composition (diagramme $p - X$);
- *à pression constante* :
  - le diagramme température – composition (diagramme $T - X$);
  - le diagramme d'équilibre vapeur – liquide (diagramme $X - Y$).

On considère ici que des distillations s'effectuant sous pression constante, c'est pourquoi nous n'étudierons que les diagrammes isobares, les seuls dont la connaissance soit nécessaire pour la compréhension des phénomènes intervenant dans ce genre d'opérations.

19.2.2 Diagramme *T* – *X* ou *Y*

Il est d'usage, en distillation, de fixer la composition d'un mélange liquide binaire par son titre molaire X en constituant le plus volatil et celle d'une vapeur par le titre molaire Y en même constituant. Par détermination expérimentale de la température d'ébullition commençante de différents mélanges de composition connue, on trace la courbe qui représente la variation de cette température en fonction du titre x du liquide. Cette courbe dite *isobare d'ébullition* a la forme de la courbe T_ALT_B de la figure 19.1. L'isobare d'ébullition permet de connaître la composition du mélange qui bout à une température donnée. La courbe T_AVT_B, donnant la composition de la vapeur en équilibre avec le liquide à la température d'ébullition du mélange, représente l'*isobare de rosée*.

Les trois régions délimitées par les deux isobares désignent :

– un mélange liquide, sous la courbe d'ébullition ;

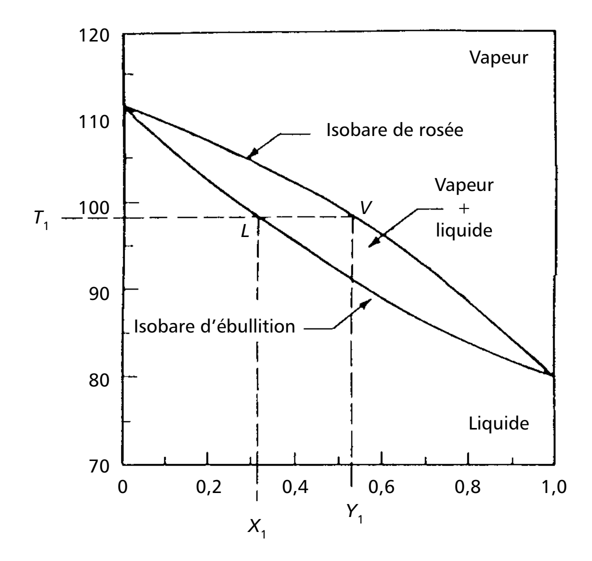


Figure 19.1 – Équilibre isobare d'un mélange binaire.

– un mélange liquide – vapeur, entre les deux courbes ;
– un mélange entièrement à l'état de vapeur, au-dessus de la courbe de rosée.

Sous la pression p et à la température T, le mélange M donne une phase liquide L à sa température d'ébullition commençante et une phase vapeur V à sa température de rosée. les phases étant en équilibre, ces deux températures sont égales.

Par suite des positions respectives des isobares d'ébullition et de rosée, la volatilité relative α sera d'autant plus grande que les points L et V seront distants.

19.2.3 Lois fondamentales

Titres molaires et pressions

Soit un liquide constitué de n_A molécules du corps A et n_B molécules du corps B ; les titres molaires sont :

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{et} \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1 - X_A \qquad (19.1)$$

Pour une température donnée, la vapeur en équilibre au-dessus de ce liquide est un mélange des deux corps A et B aux titres molaires Y_A et Y_B et la pression totale est, suivant la loi de Dalton relative aux vapeurs parfaites :

$$P = p_A + p_B$$

avec p_A et p_B, les pressions partielles des constituants A et B, et

$$Y_A = p_A/P \qquad Y_B = p_B/P \qquad (19.2)$$

Dans le cas d'un mélange, les pressions partielles ne représentent plus les tensions de vapeur du corps pur, mais une fraction de celles-ci.

La pression partielle du constituant A dans la vapeur en équilibre avec le liquide ayant le titre molaire X_A, à température constante, est donnée par la *loi de Raoult* :

$$p_A = X_A/P_{vA} \qquad (19.3)$$

avec P_{vA} et P_{vB} les tensions de vapeur saturante des constituants A (pur) et B à la température d'ébullition du mélange. On obtient :

$$Y_A = X_A\,(P_{vA}/P) \quad \text{et} \quad Y_B = X_B(P_{vB}/P) \tag{19.4}$$

Un mélange qui vérifie cette loi est dit *mélange idéal*.

Volatilité relative

La volatilité relative d'un corps A par rapport à un corps B est définie par le rapport :

$$\alpha = \frac{Y_A/X_A}{Y_B/X_B} = \frac{k_A}{k_B} \tag{19.5}$$

où :

$$k_A = P_{vA}/P \quad \text{et} \quad k_B = P_{vB}/P \tag{19.6}$$

sont appelés coefficients d'équilibre ; en remplaçant k_A et k_B dans (19.5), on obtient :

$$\alpha = P_{vA}/P_{vB} \tag{19.7}$$

On choisit α par rapport au constituant le plus volatil, de manière à avoir toujours :

$$\alpha \geq 1$$

Pour un mélange binaire idéal, il est possible d'écrire :

$$P = X_A P_{vA} + (1 - X_A)P_{vB} = X_A P_{vA} + (1 - X_A)P_{vA}/\alpha \tag{19.8}$$

Comme $Y_A = X_A P_{vA}/P$, il résulte :

$$Y_A = \frac{\alpha X_A}{X_A(\alpha - 1) + 1} \tag{19.9}$$

La volatilité relative exprime la possibilité de séparation d'un mélange ; plus α est grand, plus les courbes de rosée et d'ébullition du diagramme température – concentration sont écartées. Elle évolue en fonction de la température moyenne d'ébullition ; lorsque cette température augmente

la volatilité relative diminue. Ainsi, il est plus facile d'effectuer une séparation sous vide qu'à la pression atmosphérique.

Le plus souvent, on ne peut assimiler le liquide à une solution idéale ; on conserve alors la forme des expressions précédentes et l'on fait intervenir des termes correctifs, dits *coefficients d'activité* γ, qui sont déterminés généralement par l'intermédiaire d'informations expérimentales. Il en résulte alors :

$$k_A = \gamma_A P_{vA}/P \quad \text{et} \quad \alpha = (\gamma_A/\gamma_B)(P_{vA}/P_{vB}) \qquad (19.10)$$

Diagramme *X –Y* ou diagramme d'équilibre

La relation (19.9) s'applique à la totalité des mélanges normaux ; elle exprime le lien qui, dans le cas de ces mélanges, unit pour chaque température le titre de la phase vapeur à celui de la phase liquide. Lorsque α est constant, le graphe de cette fonction est une branche d'hyperbole équilatère passant par l'origine et par le point de coordonnées (1 ;1) situé sur la droite à 45° (figure 19.2). Cette courbe est l'isobare d'équilibre

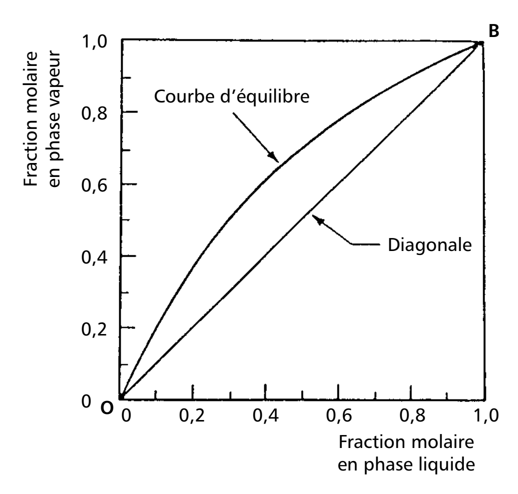


Figure 19.2 – Diagramme d'équilibre pour le système benzène (A)-toluène (B) à la pression de 1,01 bar (1 atm).

liquide – vapeur, ou diagramme $X - Y$. On la construit en utilisant les valeurs de X et de Y qui se correspondent sur les diagrammes d'ébullition et de rosée, pour différentes valeurs de la température. Si $\alpha = 1$ la relation (19.9) devient $Y = X$, la courbe représentative est alors la diagonale OB. Dans un tel cas, quelle que soit la température, la composition de la phase vapeur est, sous pression constante, égale à celle de la phase liquide. On ne peut espérer séparer ces constituants par distillation. La possibilité de séparer les constituants augmentent avec α. Pour de fortes concentrations, la courbe d'équilibre tend à se confondre avec la droite $Y = X$.

■ Courbe opératoire

Si X et Y sont les titres en soluté de la phase liquide, respectivement gazeuse, les diverses valeurs prises par X et Y au cours d'un transfert de matière constituent les titres opératoires. Ces valeurs sont différentes des titres à l'équilibre. C'est précisément cette différence entre les titres opératoires et les titres à l'équilibre dans une même phase qui constitue le facteur de potentialité et qui provoque le phénomène de transfert. La ligne décrite par un point d'abscisse X et d'ordonnée Y qui se déplace sur un diagramme OX, OY représente la *courbe opératoire* ou *courbe de travail*. Le diagramme constitué par l'ensemble des deux courbes est souvent utilisé pour effectuer graphiquement plusieurs déterminations.

Un bilan réalisé entre un point indéterminé d'un système et une sortie quelconque de ce système permet d'établir l'équation de la courbe dite opératoire, qui décrit les variations de concentration des phases au niveau des courants qui traversent toute section droite de l'unité en question. Sous forme graphique, et par juxtaposition avec la courbe d'équilibre, on peut évaluer de la sorte le nombre d'éléments d'échange, ou *étages*.

19.3 Distillation simple

On peut réaliser l'opération de distillation de deux façons bien distinctes.

Dans le cas d'une *distillation simple*, à partir d'un mélange de deux liquides dont la volatilité est différente, un apport de chaleur permet au cours de

cette opération de séparer la vapeur produite dés sa formation ; en la condensant, on recueille directement le liquide obtenu sans le laisser retourner dans le bouilleur.

Remarque

Lorsque l'on doit concentrer ou purifier le constituant lourd par élimination du constituant léger, l'opération est appelée *évaporation.*

19.3.1 Distillation simple différentielle (ou distillation en *batch*)

Elle a pour but la séparation grossière (partielle) du composé le plus volatil contenu dans un mélange liquide. Elle consiste à introduire une charge du mélange à traiter dans une chaudière (bouilleur) où se produit l'ébullition sous pression constante. La vapeur s'échappant du bouilleur est condensée, le liquide étant ainsi directement recueilli (figure 19.3). La vapeur produite par le mélange est toujours plus riche en constituant le plus volatil, de façon que le titre du condensat est en tous temps supérieur à celui

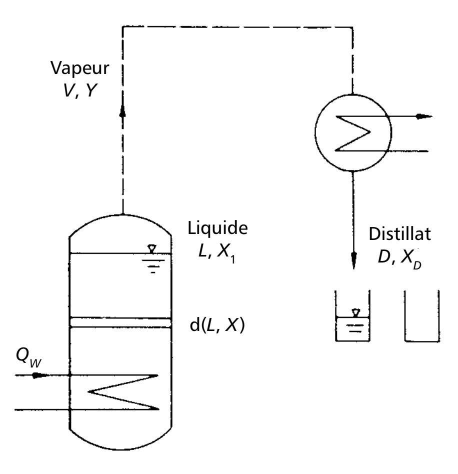


Figure 19.3 – Schéma de la distillation en bach (distillation simple).

du mélange initial. La poursuite de l'opération appauvrit progressivement le liquide du bouilleur en constituant le plus volatil ; il en résulte une diminution continue du titre du condensat. Il est possible de recueillir le distillat en plusieurs fractions ayant chacune un titre moyen donné.

Pour un mélange non idéal, où la volatilité n'est pas constante, la quantité de condensat à recueillir s'obtient en établissant le bilan matière de l'opération.

Soient L et X_1 la quantité et respectivement le titre de la charge initiale dans la chaudière ; on suppose, à un moment quelconque durant l'opération, qu'une quantité dL de liquide est vaporisée, le titre de ce dernier diminue de dX et il reste dans le bouilleur une quantité $(L - \mathrm{d}L)$ de liquide de titre $(X - \mathrm{d}X)$. La vapeur dV formée est égale à dL, et comme elle est en équilibre avec le liquide de titre X son titre est $Y^\star$.

Le bilan matière en constituant le plus volatil sera :

$$X_1 L = (X_1 - \mathrm{d}X_1)(L - \mathrm{d}L) + Y^\star \mathrm{d}L \qquad (19.11)$$

d'où, en négligeant le terme dX dL et en réarrangeant, on obtient :

$$\frac{\mathrm{d}L}{L} = \frac{\mathrm{d}X_1}{(Y^\star - X_1)} \qquad (19.12)$$

Après intégration entre les limites X_1 et X_2 :

$$\int_{X_1}^{X_2} \frac{\mathrm{d}L}{L} = \ln\left(\frac{L_1}{L_2}\right) = \int_{X_1}^{X_2} \frac{\mathrm{d}X_1}{(Y^\star - X_1)} \qquad (19.13)$$

avec (en mol) L_1 la quantité initiale de liquide dans l'appareil de distillation et L_2 la quantité de liquide restée dans l'appareil.

L'intégration de l'équation 19.13, connue sous le nom d'*équation de Rayleigh*, s'effectue en général graphiquement ; pour ce faire, on calcule à l'aide de la courbe d'équilibre, successivement les quantités $(Y^\star - X_1)$ et $1/(Y^\star - X_1)$. Ensuite, on construit le graphe de $1/(Y^\star - X_1)$ en fonction de X et on détermine l'aire située dessous de la courbe et comprise entre les limites X_1 et X_2. Il résulte ainsi le rapport L_1/L_2 qui permet de calculer la quantité distillée $(L_1 - L_2)$ pour un titre dans la cuve passant de X_1 à X_2.

Pour les solutions idéales, la concentration à l'équilibre dans la phase vapeur peut être représentée par (19.9).

L'intégration du second membre du (19.13) peut, dans certains cas particuliers, être analytique, par exemple lorsque la loi de Raoult est applicable ou lorsqu'il existe une relation linéaire entre $Y^{\star}$ et X dans l'intervalle des titres considérés.

On peut déterminer le titre moyen X_{mD} du distillat, en écrivant le bilan matière en constituant le plus volatil :

$$L_1 X_1 = L_2 X_2 + D X_{mD} \tag{19.14}$$

d'où :

$$X_{mD} = \frac{L_1 X_1 - L_2 X_2}{L_1 - L_2} \tag{19.15}$$

19.3.2 Distillation simple à l'équilibre (*flash*)

La distillation simple ne permettant que la séparation partielle du constituant le plus volatil contenu dans un mélange, elle ne peut donc s'appliquer qu'à une alimentation de composition constante susceptible d'être introduite avec un débit constant dans un bouilleur.

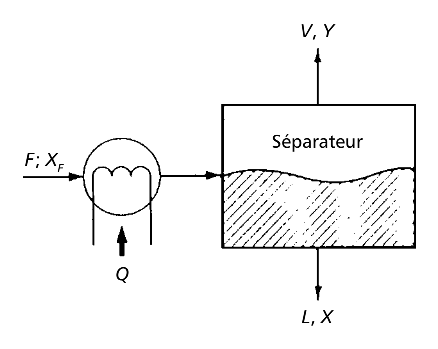


Figure 19.4 – Schéma d'une installation flash.

Dans la distillation *flash* (figure 19.4) on prolonge le contact entre la vapeur et le liquide pendant un temps suffisant pour que l'équilibre s'établisse entre les deux phases que l'on recueille séparément, et de façon à maintenir dans le bouilleur le niveau du liquide.

On obtient la quantité de liquide vaporisé à partir du bilan matière total :

$$F = V + L \tag{19.16}$$

et :

$$FX_F = VY^\star + LX \tag{19.17}$$

où F est le débit d'alimentation de titre X_F, V le débit vapeur formée de titre $Y^\star$ et L le débit du liquide restant de titre X.

Ces bilans sont écrits pour une unité de temps, le régime étant supposé stationnaire.

En explicitant Y, on en déduit :

$$Y = X_F + (L/V)\ (X_F - X) \tag{19.18}$$

Cette équation est celle d'une droite de pente $(-L/V)$ passant par le point de coordonnées $(X_F; X_F)$ (puisque $X_F = Y_F$) ; les seules inconnues dans l'équation sont X et Y. Une autre relation nécessaire pour résoudre l'équation est la courbe d'équilibre. Leur intersection donne les valeurs de X et Y à condition de connaître la pression d'équilibre P et le rapport des débits L/V. La température correspondant à cet équilibre sera lue sur le diagramme *température/fractions molaires*.

Le rapport L/V peut varier entre 0 et ∞.

– Si $L/V = 0$, tout le mélange d'alimentation F se trouve, après distillation, sous forme de vapeur. Cette vapeur aura pour fraction molaire X_F et sera en équilibre avec un liquide de fraction molaire X_{min} en quantité infiniment faible.

– Si L/V est infini, tout le mélange F est sous forme liquide après distillation. La vapeur en équilibre avec ce liquide de fraction molaire X_F aura pour fraction molaire Y_{max}, mais sera en quantité infiniment faible.

L'apport de chaleur nécessaire à l'opération se fait dans un échangeur de chaleur extérieur.

Cette technique de distillation est utilisée dans l'industrie du pétrole.

19.3.3 Distillation par entraînement à la vapeur (*stripping*)

Cette opération, appelée souvent *stripping*, est employée à la purification d'un liquide à très haut point d'ébullition ou non miscible avec l'eau et que l'on ne peut faire bouillir par risque de décomposition.

L'avantage principal de cette méthode est la diminution de la température d'ébullition, auquel on peut ajouter l'effet d'une baisse de pression quand on travaille sous vide.

En effet, on sait que la pression de vapeur totale d'un couple de produits non miscibles est indépendante des proportions dans la phase liquide. Ainsi, dans un appareil où la phase liquide est constituée en bonne partie par de l'eau, la pression partielle du produit insoluble dans l'eau liquide à entraîner est fortement réduite, ce qui a comme conséquence une diminution de la température de distillation.

Si l'on considère un diagramme $p - T$ pour deux liquides non miscibles : eau (A) et benzène (B) par exemple, par l'addition de deux courbes on obtient la courbe $(p_\mathrm{A} + p_\mathrm{B})$; le point d'intersection de cette courbe avec l'horizontale en p (pression dans l'appareil) correspond sur l'abscisse à la température T du liquide pendant l'entraînement à la vapeur. Cette température est inférieure aux températures T_A et T_B, auxquelles les constituants auraient bouilli séparément sous la pression p.

On sait que le système *benzène – eau* bout, pour la pression normale $p = 101{,}3.10$ Pa (760 torr), à $T = 69{,}4$ °C, alors que les températures d'ébullition des constituants sont respectivement $T_A = 100$ °C et $T_B = 80{,}2$ °C.

La température d'ébullition du système est la même indifféremment de sa composition globale. Elle se maintient constante durant l'ébullition et passe brusquement à T_A ou T_B selon la nature du constituant en excès resté dans l'appareil après la vaporisation complète de l'autre constituant. La concentration des vapeurs est constante ; d'après la *loi de Dalton* :

$$Y_A/Y_B = p_A/p_B \tag{19.19}$$

Sous une pression totale p le débit massique d'impuretés entraînées est :

$$m_i = \varphi \frac{p_i}{p - p_i} \frac{M_i}{M_s} m_s \tag{19.20}$$

avec :
- m_i la quantité de liquide distillé (impuretés) ;
- m_s la quantité de vapeur injectée dans l'appareil ;
- p la pression totale ;
- p_i la pression partielle des impuretés ;
- M_i la masse molaires des impuretés ;
- M_s la masse molaires de la vapeur ;
- φ le facteur qui prend en considération le degré de saturation des vapeurs d'eau ou vapeurs de la substance entraînée (φ de 0,7 à 0,8).

Théoriquement, pour entraîner à la vapeur, il est possible d'utiliser différents vapeurs ou gaz ; toutefois, il est important que le choix de vapeur permette une séparation facile de deux substances. Pour cette raison, on préfère la vapeur d'eau qui, le plus souvent, se sépare aisément par condensation et, de ce fait, rend possible le recyclage de l'eau d'entraînement évitant ainsi des pertes dues à la légère solubilité du produit entraîné.

Parmi les applications on peut citer :
- la purification des acides gras ;
- l'extraction du benzol à partir du gaz de four ;
- l'extraction des huiles essentielles.

19.4 Rectification (distillation avec reflux)

La rectification est assimilée à une distillation répétée et concerne les mélanges à séparer dont les différences de volatilité sont faibles. Par comparaison à une simple distillation, dans la rectification on ne prélève pas la totalité du distillat, car après condensation, une partie retourne dans l'appareil effectuant l'opération.

Du point de vue de sa méthode d'exécution, la rectification peut être réalisée en continu ou en discontinu.

19.4.1 Mécanisme de la rectification

Une vapeur, montante, riche en produit volatil, se déplace à contre-courant du liquide moins riche s'écoulant par gravité, appelé *reflux*. La vapeur chauffe le liquide dont les éléments légers se vaporisent, tandis que le liquide refroidit la vapeur dont les éléments lourds se condensent. À chaque plateau le liquide et la vapeur atteignent la même température par un échange de matière et de chaleur, ainsi la concentration du produit le plus volatil dans la vapeur augmente au fur et à mesure que l'on s'élève dans la colonne. Au sommet de celle-ci, les vapeurs sont condensées. Une partie est prélevée comme distillat, et une autre partie retourne en tête de la colonne où elle constitue le reflux. Le ou les produits les moins volatils (produit(s) lourd(s)) s'écoulent au bas de la colonne où ils sont portés à ébullition par un échangeur de chaleur tubulaire alimenté à la vapeur.

Le liquide qui descend provient d'une part de la charge et d'autre part du reflux liquide renvoyé en tête de colonne. La vapeur provient de la charge et du rebouilleur dans lequel une partie du liquide de fond est revaporisée.

Les facteurs influençant la qualité de la séparation des constituants sont :

– le rapport des volatilités des constituants ;
– le taux de reflux dans la colonne ;
– le nombre de plateaux théoriques ;
– le temps de contact (fonction de la hauteur de la colonne) entre liquide et vapeur ;
– l'efficacité du contact liquide-vapeur.

Le reflux définit le terme utilisé pour désigner le mouvement de retour d'un courant de fluide et, en particulier, de la fraction de distillat qui, dans la rectification, est envoyée à nouveau, après condensation, dans la colonne. Le taux de reflux $R = L/D$ exprime donc le pourcentage de liquide ramené en tant que reflux au produit à éliminer ou encore le rapport du reflux descendant aux vapeurs montant dans la colonne.

19.4.2 Conditions opératoires

Dans le but d'évaluer la difficulté de la séparation, on doit connaître :

– les données d'équilibre (courbe de volatilité relative et de tension de vapeur) ;

– les débits massiques ;
– la pression de service ;
– l'efficacité souhaitée.

La rectification étant une opération qui peut s'effectuer sous des pressions extrêmement différentes, le choix de la pression, qui est le facteur le plus important dans une distillation, est déterminé par :
– la température maximale T_{max} supportée par le produit ; il s'agit bien évidemment de la température du raffinat qui sort au pied de la colonne où la température est maximale ;
– la température de chauffage T_c du fluide caloporteur (généralement de la vapeur) ;
– la température du liquide de refroidissement T_f utilisé dans le condenseur.

En traçant ces trois valeurs sur le *diagramme d'Othmer* (pression de vapeur-température), on détermine les points d'intersection avec les courbes de tension de vapeur du distillat et du résidu. Il résulte ainsi les valeurs limites théoriques de la pression P_f et P_{max} (si $T_{max} < T_c$) entre lesquelles la colonne peut fonctionner.

Le choix de la pression est ordinairement fixé afin de pouvoir condenser, tout au moins partiellement, la vapeur quittant le sommet de la colonne par échange de chaleur avec un fluide peu coûteux (le plus souvent de l'eau).

19.4.3 Nombre de plateaux théoriques

Le rôle du plateau est d'enrichir simultanément la vapeur en produit léger et le liquide en produit lourd ; il y a ainsi échange de matière et de chaleur entre vapeur et liquide. L'efficacité d'une séparation peut s'exprimer en nombre de plateaux théoriques ; on réalise un *plateau théorique* (ou *étage idéal*) lorsque :
– la vapeur se dégageant du plateau de rang *n* est en équilibre thermodynamique avec le liquide qu'elle vient de traverser (les compositions des phases et les débits sont constants en fonction du temps sur l'ensemble de l'appareil) ;
– la séparation des deux phases est parfaite, c'est-à-dire sans entraînement mécanique d'une phase dans l'autre.

Ce concept est expliqué par les figures 19.5.a et b ; le reflux du plateau supérieur $n - 1$ est de concentration X_{n-1} et de température T_{n-1}, tandis que la vapeur quittant le plateau $n + 1$ est de concentration Y_{n+1} et de température T_{n+1}. Le reflux et les vapeurs, qui ne sont pas en équilibre, arrivent en contact sur le plateau n de température T_n. Les vapeurs, plus chaudes ($T_{n+1} > T_n$), cèdent de la chaleur au liquide, plus froid ($T_{n-1} < T_n$), en évaporant ainsi les constituants plus volatils du liquide, lequel, en même temps, condense une partie des composants lourds des vapeurs. Suite à ce contact avec échange de chaleur, il résulte un liquide (reflux) de concentration X_n et des vapeurs de concentration Y_n, les deux phases ayant la même température T_n. Pour que le plateau n soit un plateau théorique, il faut que X_n et Y_n correspondent à l'équilibre thermodynamique *liquide – vapeur.*

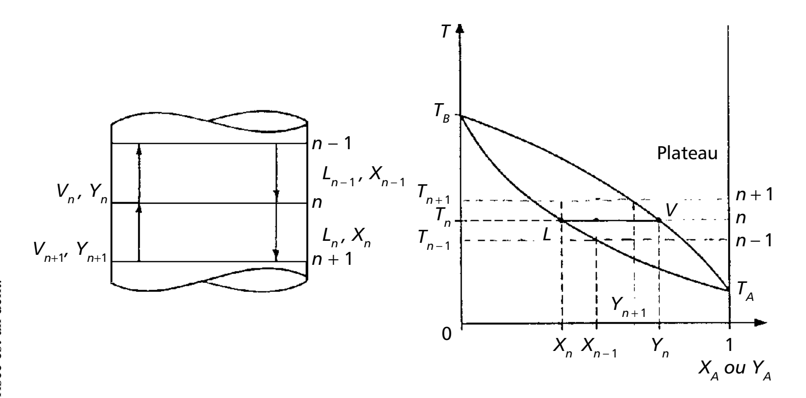


Figure 19.5 – a) Débits de vapeur et liquide arrivant et quittant un plateau ; b) explication de la notion de plateau théorique.

Dans la pratique industrielle les plateaux s'écartent de l'étage idéal ; à cause d'une durée limitée et d'un contact imparfait entre la vapeur et le liquide, les deux phases ne sont pas en équilibre thermodynamique.

■ Efficacité

Afin de comparer les plateaux réels à leur modèle idéal, on introduit la notion d'*efficacité* avec ses trois variantes.

□ Efficacité globale

L'efficacité globale est le quotient du nombre d'étages théoriques par le nombre d'étages réels pour une séparation donnée ; excepté quelques cas, E varie entre 0,6 et 0,9.

□ Efficacité de Murphree

Quotient de l'enrichissement effectif de la phase vapeur dans un étage par l'enrichissement de la phase vapeur sur le plateau idéal :

$$E = \frac{Y_n - Y_{n-1}}{Y_n^\star - Y_{n-1}} \qquad (19.21)$$

où $Y_n^\star$ est la concentration en constituant volatil des vapeurs en équilibre avec le liquide à la sortie de l'étage n ;

À cause d'un gradient de concentration, il est possible que la vapeur émise par le liquide à l'entrée du plateau soit plus riche en constituant volatil que la vapeur émise à la sortie ; suite à ce gradient de concentration, il peut résulter une efficacité de Murphree supérieure à 1,0.

□ Efficacité ponctuelle de Murphree

L'efficacité ponctuelle de Murphree se déduit à partir de considérations de transfert de masse ; inférieure à 1, elle s'écrit pour la phase gazeuse :

$$E = \frac{Y'' - Y'}{Y^\star - Y'} \qquad (19.22)$$

avec Y' la concentration des vapeurs ascendantes sur un plateau et Y'' la concentration des vapeurs après le contact avec le liquide, dans un point considéré.

Parmi les facteurs affectant l'efficacité on cite :

– le primage ;

– l'entraînement à la vapeur par le liquide ;
– la mauvaise circulation et distribution du liquide ;
– le pleurage.

Détermination du nombre de plateaux théoriques

La détermination de N_{min} pour effectuer une séparation donnée à partir d'un mélange connu et dans des conditions définies peut être faite soit par voie graphique, en traduisant les équations de bilans par des courbes et/ou des droites (méthodes de McCabe et Thiele, Ponchon-Savarit), soit par calcul numérique en écrivant toutes les équations pour chaque plateau et en les résolvant.

Les méthodes graphiques sont dans les cas élémentaires les plus intéressantes, car rapides et précises ; les méthodes algébriques sont réservées aux cas complexes où les méthodes graphiques deviennent impossibles.

Il faut retenir deux types de problèmes :

– sont connus : les différents débits de l'installation, les concentrations du distillat et du résidu, ainsi que les conditions de fonctionnement ; on doit déterminer le nombre d'étages théoriques ;
– sont connus : N_{min} et les conditions opératoires, ainsi que le débit d'alimentation ; il faut déduire les titres et les débits des différents soutirages.

Détermination du nombre de plateaux par le calcul

Il est possible de calculer le nombre de plateaux théoriques que doit avoir une colonne pour réaliser une séparation donnée, lorsqu'on opère à reflux total et que la volatilité α des constituants du mélange en cause peut être considérée comme constante pendant la durée de l'opération.

La *formule de Fenske* permet de déterminer le nombre minimal de plateaux N_{min} (bouilleur compris), à taux de reflux infini.

En appliquant la relation de définition de la volatilité relative :

$$\alpha = \left(\frac{Y}{1-Y}\right)\left(\frac{1-X}{X}\right) \qquad (19.23)$$

pour les équilibres 0 et 1 (sur le bouilleur et le premier plateau, figure 19.11) et en tenant compte que $Y_0 = X_1 \ldots Y_n = X_{n+1}$, on a :

$$\frac{X_1}{1 - X_1} = \alpha_m \frac{X_0}{1 - X_0} \tag{19.24}$$

et :

$$\frac{X_2}{1 - X_2} = \alpha_m \frac{X_1}{1 - X_1} \tag{19.24'}$$

En divisant (19.24) par (19.24'), on obtient :

$$\frac{X_2}{1 - X_2} = \alpha_m^2 \frac{X_0}{1 - X_0} \tag{19.24''}$$

L'équation (19.24'') peut être généralisée pour toute la colonne, du bouilleur au plateau n :

$$\frac{X_n}{1 - X_n} = \alpha_m^n \frac{X_0}{1 - X_0} \tag{19.24'''}$$

d'où :

$$n = \frac{1}{\ln \alpha_m} \ln\left[\left(\frac{X_D}{1 - X_D}\right) - \left(\frac{1 - X_W}{X_W}\right)\right] \tag{19.25}$$

avec α_m la volatilité moyenne de A par rapport à B dans la colonne. Connaissant la composition dans le bouilleur ($X_0 = X_W$) et la composition sur le plateau n ($X_n = X_D$), la relation (19.25) nous donne le nombre de plateaux théoriques N_{min} ($n = N_{min} + 1$) dans le cas d'un mélange idéal à reflux total.

■ Détermination graphique du nombre de plateaux

Le nombre minimum de plateaux théoriques nécessaires à une distillation entre des titres donnés peut se déduire du diagramme d'équilibre du mélange binaire considéré. Il est donné par le nombre de segments (paliers) compris entre la courbe d'équilibre, la diagonale du carré et les titres X_W et X_D souhaités.

Dans la pratique, la situation est différente et un plateau réel est moins efficace qu'un plateau théorique.

Sur le diagramme d'équilibre d'un mélange binaire, on représente les vaporisations se produisant sur chaque plateau par des segments de droites verticales, et les condensations par des segments de droites horizontales.

☐ Méthode de McCabe et Thiele

Cette méthode, la plus utilisée bien que peu rigoureuse, présente l'avantage de la simplicité et de ne nécessiter que peu de données. Elle peut être appliquée à des mélanges binaires non idéaux pour lesquels la ligne d'équilibre doit être obtenue par des déterminations expérimentales et non par le calcul. Il est donc possible de se servir de ce diagramme pour déterminer la capacité de fractionnement des colonnes dans la pratique.

L'utilisation de la méthode McCabe et Thiele suppose un certain nombre de conditions qui sont réalisées dans de nombreuses applications pratiques.

- les échanges de chaleur résultants des différences de température entre la tête et la base de la colonne sont négligeables ;
- la colonne (parfaitement calorifugée) fonctionne adiabatiquement, c'est-à-dire sans échange de chaleur avec l'extérieur ;
- le mélange des composants est athermique (chaleur de mixtion nulle) ;
- l'alimentation en liquide se fait à sa température d'ébullition ;
- les équilibres sont réalisés sur chaque plateau ;
- les chaleurs de vaporisations moléculaires des deux constituants sont égales.

McCabe et Thiele ont montré (figure 19.6) que la relation entre la composition du liquide du premier plateau, la composition des vapeurs et le nombre des plateaux pouvait être exprimée par un diagramme comprenant :

- une droite opératoire de concentration de pente $R/(R + 1)$, passant par le point $(X_D ; Y_D)(X_D = Y_D)$ et qui a pour ordonnée à l'origine : $Y = Y_D/(R + 1)$;
- une droite opératoire d'épuisement (qui passe par X_W) ; les deux droites opératoires se coupent en un point correspondant à l'alimentation de la colonne ; la droite d'alimentation de pente $(q - 1)/q$ coupe la diagonale en X_F qui représente la composition de l'alimentation ;

– une courbe d'équilibre, tracée à l'aide de la formule (19.9), représentant la composition de la vapeur s'élevant de chaque plateau, en fonction de la composition du liquide se trouvant sur le plateau.

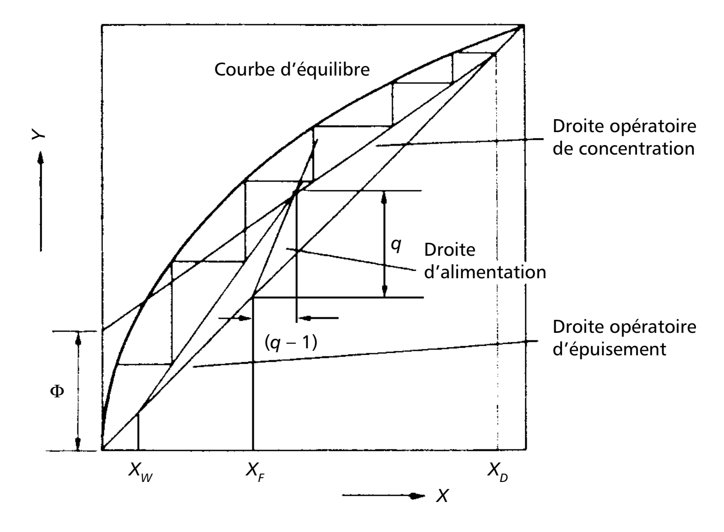


Figure 19.6 – Exemple de calcul du nombre d'étages en rectification avec le diagramme McCabe-Thiele.

On trace à partir de X_D une ligne en escalier comprise entre les lignes opératoire et d'équilibre (on représente les vaporisations se produisant sur chaque plateau par des segments de droites verticales et les condensations par des segments de droites horizontales). Chaque palier correspond à un plateau théorique.

Remarques

Le point d'alimentation doit se trouver au niveau du plateau situé le plus près du point d'intersection des deux droites opératoires.

La construction de McCabe et Thiele peut se faire soit à partir du point *W*, soit à partir du point *D*. Certains auteurs préconisent de commencer simultanément de *D* et *W*, et d'évaluer l'incertitude au niveau du plateau d'alimentation.

☐ Diagramme (construction) de Ponchon et Savarit

Ce diagramme donne la représentation la plus complète de l'équilibre *liquide – vapeur* d'un mélange binaire. Il est constitué essentiellement par les deux courbes donnant les enthalpies du liquide (isobare de rosée) et de la vapeur saturée (isobare d'ébullition) en fonction des teneurs X_i et Y_i. Les compositions à l'équilibre sont reportées sur ces courbes. À chaque point de la courbe d'enthalpie du liquide $h = f(X_i)$ correspond un point de la courbe d'enthalpie de la vapeur $h = f(Y_i)$.

On obtient ainsi le diagramme de la figure 19.7.

Cette méthode permet une détermination exacte de N_{min} même lorsque :

– il existe une différence de température importante entre le haut et le bas de la colonne ;

– l'alimentation n'est pas entièrement liquide ;

– les chaleurs de vaporisation sont différentes ou le mélange des composants n'est pas athermique.

Sur ce diagramme, un plateau théorique est représenté par une *droite de conjugaison* (isotherme) joignant un point de la courbe *h* d'abscisse X_i (courbe de L_i) avec un point de la courbe *h* d'abscisse Y_i (courbe de V_i), ces points étant obtenus au moyen de la courbe d'équilibre. Les droites reliant les points représentant, d'une part dans la section de rectification, et d'autre part dans la section d'épuisement, les X_i et les Y_{i-1}, sont concourantes.

En positionnant sur le diagramme les points X_D et X_W correspondant aux concentrations finale et initiale, on décide ensuite d'une valeur pour le reflux qui permet ensuite de calculer Q_D en écrivant une équation de bilan énergétique. Le point P (pôle) représente donc l'enthalpie de la vapeur à condenser Q_D et P' l'enthalpie fournie au rebouilleur Q_W.

Le point F de composition connue, ici à sa température d'ébullition, qui représente l'enthalpie du liquide d'alimentation (F peut se trouver aussi bien au-dessous qu'au-dessus de la courbe d'ébullition ou de rosée) est

placé sur le diagramme; on trace la droite PF dont le prolongement coupe la verticale d'abscisse X_W en P' (cela peut être vérifié par l'écriture du bilan matière du système).

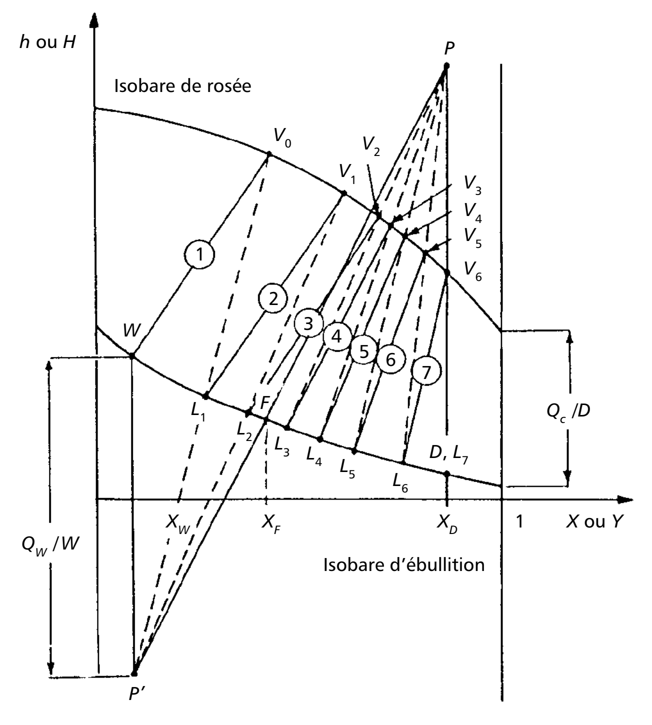


Figure 19.7 – Calcul du nombre d'étages théoriques avec la construction Ponchon et Savarit.

On porte sur l'isobare de rosée la valeur de Y_W (ou Y_0) et on trace la droite X_WY_W (isotherme) qui représente le premier plateau. On rejoint ensuite Y_W à P'et l'intersection de cette droite avec la courbe h donne le point X_1, composition du liquide s'écoulant du premier plateau. De X_1 on rejoint Y_1,

ce qui donne le deuxième plateau et ainsi de suite. Lorsque la droite PF coupe une isotherme, on passe du tronçon d'épuisement au tronçon de rectification, la construction se continuant en se servant du point P. Le dernier isotherme sera tracé lorsqu'il arrive au point X_D ou le dépasse.

Le décompte d'isothermes donne le nombre de plateaux théoriques (ici l'opération envisagée nécessite sept plateaux théoriques : quatre plateaux de rectification, un plateau d'alimentation et deux plateaux d'épuisement).

19.4.4 Rectification en discontinu (en *batch*)

Cette opération consiste à charger dans le bouilleur (figure 19.8), surmonté d'une colonne à distiller, le mélange dont on veut séparer un ou plusieurs constituants et ensuite à vaporiser ceux-ci successivement par ordre de volatilité décroissante. En tête de colonne, les vapeurs passent dans un condenseur ; le condensat est en partie renvoyé dans la partie supérieure de la colonne par l'intermédiaire d'un siphon, le soutirage du distillat de même que le débit de reflux étant contrôlé par un organe de réglage. Grâce au déplacement à contre-courant de la vapeur ascendante et du liquide descendant, une série de vaporisations et de condensations permettent un échange de matière entre liquide et vapeur. Cet échange, au cours duquel la chaleur fournie au liquide par sa vaporisation provient de la chaleur de condensation de la vapeur, se traduit par un enrichissement progressif des vapeurs en constituant le plus volatil, au fur et à mesure que celles-ci montent dans l'appareil. Le distillat est de composition variable et le titre du liquide du bouilleur varie également dans le temps.

Les produits volatils en faible quantité qui distillent les premiers sont envoyés vers le réservoir T_1, tandis que le premier constituant que l'on souhaite obtenir est dirigé vers le réservoir T_2, aussi longtemps que sa composition présente une bonne pureté. Les fractions pures sont appelées *cœurs* et les fractions intermédiaires sont désignées par *tête* pour la première et *culot* (ou *queue*) pour la dernière à rectifier. La fraction restant dans la chaudière à la fin de la distillation représente le *résidu* ou *raffinat*.

Il n'y a pas d'alimentation, ainsi la colonne ne comprend qu'un seul tronçon d'enrichissement correspondant à la partie supérieure des colonnes à fonctionnement en continu, la concentration du liquide dans le bouilleur varie de la valeur X_F (concentration initiale), jusqu'à la concentration finale

($X_W < X_F$) exigée par le processus de rectification. La souplesse de la rectification discontinue offre de nombreuses possibilités ; puisque l'on est maître des quantités de chaleur fournie et éliminée, on peut travailler avec un reflux variable adapté aux exigences de pureté requise.

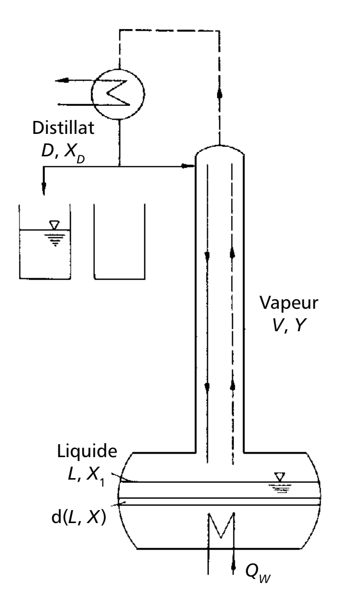


Figure 19.8 – Schéma de la rectification en discontinu.

En pratique, on peut réaliser une rectification en discontinu selon deux techniques différentes, lesquelles présentent chacune des avantages et des inconvénients et c'est surtout la comparaison de la vitesse de rectification entre les deux procédés qui doit être prise en considération :

– rectification à taux de reflux fixe (constant) et distillat à titre variable ;

– rectification à taux de reflux variable et composition de distillat constant.

Rectification à taux de reflux constant

En distillant avec un taux de reflux constant, la droite opératoire reste toujours parallèle à elle-même. Sa position sera déterminée par la composition du liquide dans le bouilleur et par le nombre de plateaux théoriques de la colonne. La diagonale sera intersectée par la droite après le même nombre de marches d'escalier (figure 19.9).

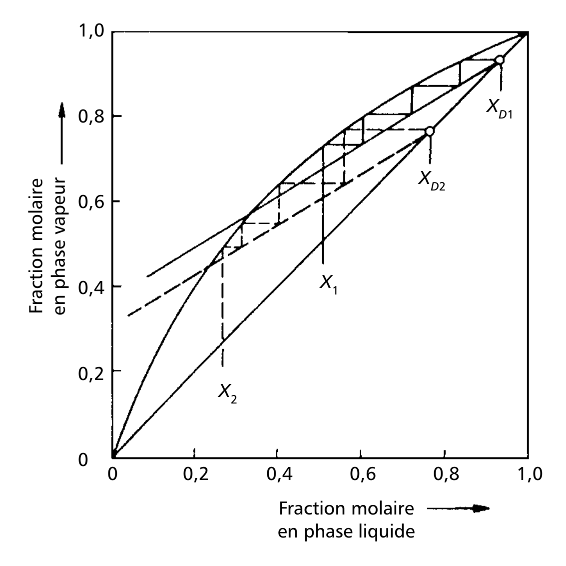


Figure 19.9 – Rectification avec taux de reflux constant.

On détermine le titre X_W du mélange à rectifier contenu dans le bouilleur en fonction du titre X_D du distillat avec la relation :

$$\ln \frac{F}{W} = \int_{X_w}^{X_F} \frac{dX_W}{X_D - X_W} \qquad (19.26)$$

Dans cette expression, qui rappelle l'équation de Rayleigh pour la distillation simple, les variables X_D et X_W dépendent du taux de reflux utilisé et du nombre de plateaux théoriques de la colonne.

La solution de l'équation s'obtient graphiquement en construisant le graphe $1/(X_D - X_W)$ en fonction de X_W. L'intégrale cherchée est donnée par la surface délimitée par la courbe et les abscisses X_F et X_W, qui sont les titres du liquide en début d'opération, respectivement à l'instant considéré.

Le titre moyen du distillat résulte du bilan matière :

$$FX_F = DX_{Dm} + WX_W \tag{19.27}$$

d'où :

$$X_{Dm} = \frac{FX_F - WX_W}{F - W} \tag{19.28}$$

où X_F et X_W sont les deux limites entre lesquelles se considère le fractionnement.

Les deux relations (19.26) et (19.28) permettent en principe, lorsqu'elles sont satisfaites simultanément, de déterminer le taux de reflux et le nombre de plateaux nécessaires pour obtenir à partir d'une quantité connue de mélange de titre X_F, une quantité déterminée de distillat de titre X_{Dm}.

■ Rectification à composition de distillat constant

Le but de la rectification étant généralement de produire un distillat de pureté déterminée, cette condition ne peut être satisfaite en travaillant à reflux constant car l'appauvrissement en fraction volatile dans la cuve provoque l'appauvrissement continuel des quantités distillées.

Afin de garder le titre du distillat constant, il est nécessaire d'augmenter continuellement le taux de reflux pendant l'opération.

Sur une représentation graphique McCabe-Thiele (figure 19.10) pour une colonne dont on connaît le nombre de plateaux théoriques, on construit la droite opératoire qui permet en début d'opération de passer du titre X_{W1} au titre X_D ; ainsi on fixe le taux de reflux initial.

En soutirant le distillat, X_W diminue et tend vers 0; pour que X_D reste constant, il est nécessaire d'augmenter régulièrement le taux de reflux (c'est-à-dire augmenter la pente de la droite opératoire). À reflux total la

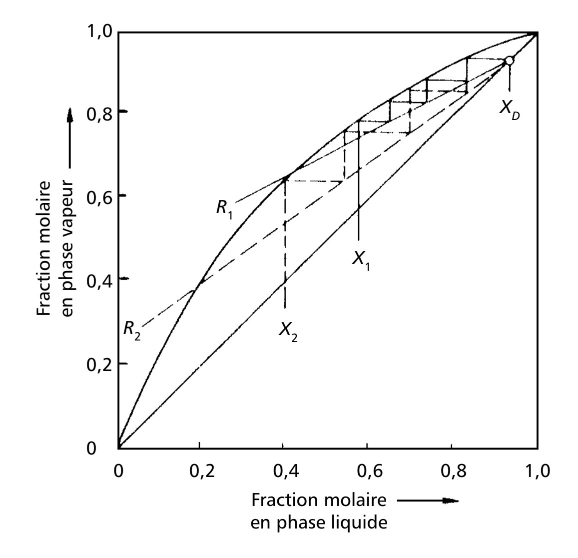


Figure 19.10 – Rectification à composition constante du distillat.

colonne ne débite plus et la droite opératoire tend à se confondre avec la diagonale. Il faut arrêter la rectification bien avant, le titre X_W du résidu se lisant sur le diagramme.

Les différentes lignes opératoires représentent une famille de droites concourantes en un point et situées entre la droite opératoire initiale et la diagonale.

19.4.5 Rectification en continu

Les débits du mélange à traiter (alimentation) du distillat et du résidu sont alors constants; l'opération est caractérisée par les données de régime, et l'on s'affranchit totalement du facteur temps ou de la fraction distillée.

La charge est introduite en un certain point de la colonne appelé *plateau d'alimentation*, de sorte qu'une partie est volatilisée, et le reste descend avec le reflux. Le composant le plus volatil est concentré en tête de colonne et

éliminé dans le condensat. Les parties les moins volatiles peuvent être soutirées de la base de la colonne ou du rebouilleur (figure 19.11).

On appelle *concentration* la zone au-dessus de l'alimentation et *épuisement* celle qui est au-dessous. Les constituants lourds sont extraits du soubassement sous le nom assez impropre de résidus, par l'intermédiaire d'un siphon ou d'un régulateur de niveau.

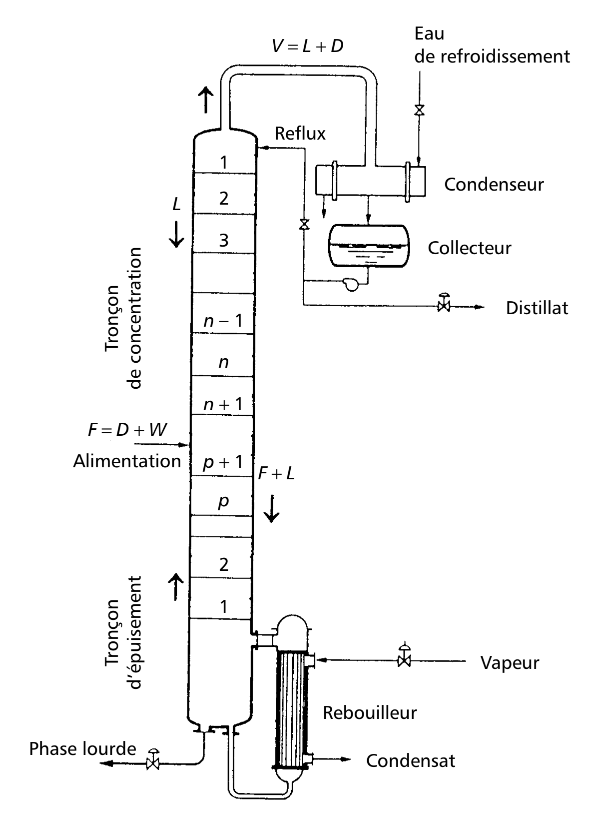


Figure 19.11 – Schéma d'une colonne de rectification en continu.

Pour établir le bilan matière en concentration entre le condenseur et un plateau de rang n (compté à partir de la tête), on note : V le débit molaire de vapeur; L le débit molaire de liquide en reflux; D le débit molaire de distillat de titre Y_D (rapporté au constituant léger).

D'après les conditions posées, on a V et L constants le long de la colonne de concentration. Le bilan global s'écrit :

$$V = L + D \qquad (19.29)$$

et pour le plateau n :

$$VY_n = LX_{n+1} + DY_D \qquad (19.30)$$

ou

$$Y_n(L + D) = LX_{n+1} + DY_{\mathrm{D}} \qquad (19.31)$$

d'où :

$$Y_n = \frac{LX_{n+1} - DX_D}{L + D} \qquad (19.32)$$

et en substituant par $R = L/D$, on a :

$$Y_n = \frac{RX_{n+1} - Y_D}{L + D} \qquad (19.33)$$

On obtient ainsi l'équation d'une droite dans le diagramme d'équilibre *liquide – vapeur*, appelée *droite opératoire de concentration*. C'est une droite de pente $R/(R + 1)$ passant par le point (X_D; Y_D) (avec $X_D = Y_D$) et ayant pour ordonnée à l'origine $Y = Y_D/(R + 1)$.

Par ailleurs, étant connue la relation d'équilibre qui lie la concentration du liquide X_n du plateau de rang n avec la concentration Y_n de la vapeur qu'il émet, on peut faire un calcul des concentrations plateau par plateau, ou effectuer un tracé graphique.

En opérant un bilan semblable en épuisement et en notant que l'alimentation $F = D + W$ avec W le débit molaire du résidu de titre X_W, on a la *droite opératoire d'épuisement* :

$$Y = \left(\frac{R + A}{R + D}\right)X_{p+1} - \left(\frac{A - D}{R + D}\right)X_W \qquad (19.34)$$

La droite opératoire d'épuisement et la droite de concentration se coupent en un point correspondant à l'alimentation de la colonne. En effet, si l'on écrit $Y_{n+1} = Y_p$, les équations (19.33) et (19.34) donnent :

$$FX_F = WX_W + DY_D \tag{19.35}$$

qui n'est pas autre chose que le bilan matière global de la colonne pour $X = X_A$.

Remarques

Si l'on est en reflux total, alors $D = 0$, la pente de la droite de concentration est égale à 1, et elle se confond avec la diagonale du diagramme.
Les droites opératoires ne peuvent pas se couper à l'extérieur de la courbe d'équilibre, le point correspondant n'aurait aucune signification. Il existe donc une position limite qui est sur la courbe d'équilibre et d'abscisse X_F. Dans ce cas, le nombre de plateaux que l'on peut tracer est infini et le taux de reflux correspondant est le taux de reflux minimal pour la même séparation.

Si l'on note :

$$q = \frac{h_V - h_F}{h_V - h_L} \tag{19.36}$$

la fraction liquide du mélange d'alimentation dans la colonne, h_V l'enthalpie molaire de l'alimentation au point de rosée, h_F l'enthalpie d'alimentation aux conditions d'admission dans la colonne et h_L l'enthalpie d'alimentation au point d'ébullition, on obtient à partir de l'équation (19.35) :

$$Y = \frac{q}{q-1}X - \frac{1}{q-1}X_F \tag{19.37}$$

qui est l'équation de la *droite d'alimentation*. Elle passe par le point de coordonné $(X_i ; Y_i)$ et sa pente dépend de l'état physique de l'alimentation.
Dans la relation (19.36) d'après la valeur de q, on peut distinguer les cas suivants :

- $q < 0$; l'alimentation est une vapeur surchauffée. Elle est donc plus chaude que la température du plateau d'alimentation. Afin d'abaisser sa température à celle du plateau, une partie du reflux est vaporisée.

- $q = 0$; l'alimentation est une vapeur saturée. Le débit molaire de liquide reste constant.
- $0 < q < 1$; l'alimentation est un mélange *liquide – vapeur.*
- $q = 1$; l'alimentation est un liquide saturé. Le débit molaire de vapeur reste constant, la droite d'alimentation est verticale.
- $q > 1$; l'alimentation est un liquide froid. Pour élever sa température à celle du plateau, il faut condenser une partie de la vapeur.

■ Influence du taux de reflux

Le taux de reflux est un des facteurs essentiels de la rectification ; en particulier, il est possible d'améliorer le pouvoir de séparation d'une colonne donnée en augmentant le taux de reflux, la valeur limite étant le taux de *reflux infini* qui correspond au nombre de plateaux minimum nécessaire pour réaliser la séparation désirée. Si l'on diminue le taux de reflux, le nombre de plateaux nécessaires va augmenter ; le cas limite correspond au taux de *reflux minimum* qui nécessite un nombre de plateaux infini.

Dans le cas où $q = 1$, on peut déterminer le taux de reflux minimum par le calcul.

La courbe du nombre de plateaux en fonction du taux de reflux est une courbe hyperbolique dont précisément les asymptotes correspondent au nombre minimal de plateaux et au taux de reflux minimal.

C'est à partir de cette courbe que l'ingénieur devra choisir la colonne (le reflux optimal) :

– soit avec un nombre de plateaux important et un faible taux de reflux donc une faible dépense de vapeur unitaire,
– soit une colonne plus courte, mais un chauffage plus important.

Le taux de reflux optimal est généralement compris entre 1,05 et 1,5 fois le taux de reflux minimal. En première approximation, on peut retenir les coefficients suivants : 1,1 si le taux de reflux minimal est fort (supérieur à 10), 1,25 s'il est moyen (de 1 à 4) et 1,5 s'il est faible (inférieur à 0,5).

19.4.6 Rectification des mélanges multiples

Un mélange multiple est défini par la nature, le nombre et la concentration de ses constituants. Puisqu'une colonne de rectification sépare un mélange

uniquement en deux fractions, afin de séparer les n constituants formant le mélange à rectifier, il est nécessaire d'effectuer $n - 1$ rectifications (colonnes) pour obtenir une séparation totale. Dans la figure 19.12, on

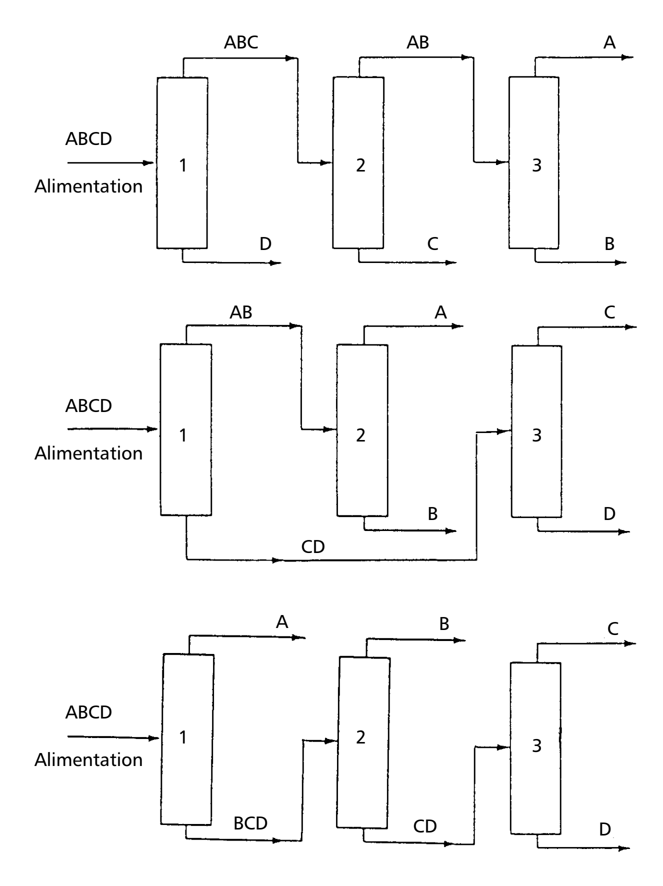


Figure 19.12 – Rectification d'un système à quatre constituants; différents schémas possibles.

peut voir quelques exemples de structures pour la séparation de 4 constituants ABCD (en ordre décroissant des volatilités) d'un mélange. Indifféremment de l'ordre des rectifications, 3 colonnes sont nécessaires (4 – 1).

Le choix de la structure optimale se fait du point de vue économique (investissement) où énergétique (coût d'exploitation).

Si la séparation se fait en deux groupes de composants, il est nécessaire de définir les composants clés du mélange :

– la *clé légère* est recueillie dans presque sa totalité au condenseur, tout comme tous les constituants plus volatils qu'elle ;
– la *clé lourde* est recueillie pour l'essentiel au bouilleur, ainsi que tous les constituants moins volatils qu'elle.

19.5 Appareillage

Les appareils ont tous pour but de réaliser le meilleur échange de matière entre le liquide et la vapeur qui se croisent.

Les principaux appareils constituant une installation de distillation sont la colonne, le bouilleur et le condenseur, auxquels il convient d'ajouter, pour les installations travaillant sous vide, un groupe de pompe à vide.

19.5.1 Colonnes de rectification

Les colonnes à distiller industrielles sont constituées par un grand cylindre d'acier vertical (figure 19.13) à l'intérieur duquel sont disposés les dispositifs qui assurent le contact entre les vapeurs ascendantes et le liquide descendant. Ces dispositifs, d'une part favorisent la dispersion de la vapeur dans le liquide et plus particulièrement provoquent la plus grande surface interfaciale, d'autre part permettent la séparation du liquide et de la vapeur en contact afin d'en faciliter l'écoulement global à contre-courant.

Ces colonnes sont le plus souvent :

– soit à plateaux : perforés, à calottes ou à soupapes ;
– soit à garnissage en vrac ou à garnissage structuré, à faible perte de charge et de grande efficacité.

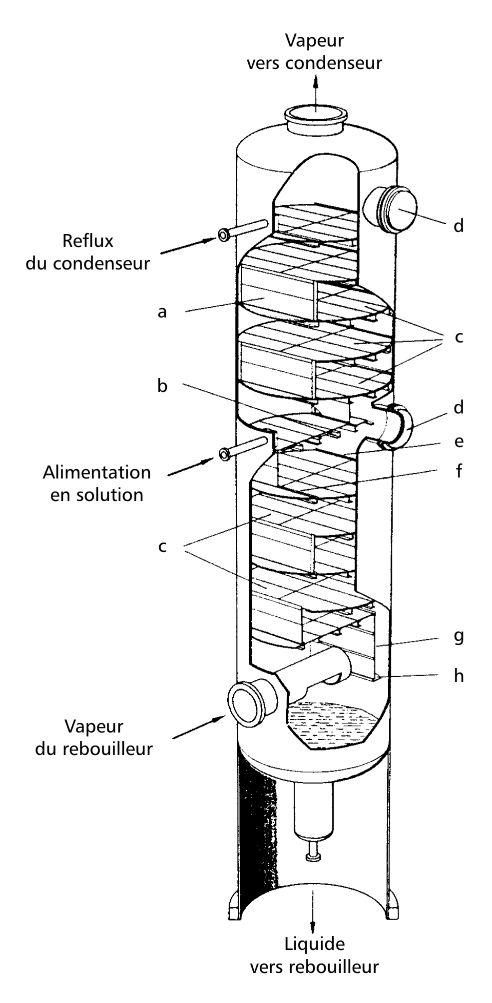


Figure 19.13 – Section d'une colonne à plateaux perforés : a) trop-plein; b) support de plateaux; c) plateau perforé; d) trou d'homme; e) barrage de sortie; f) barrage d'entrée; g) paroi du trop-plein; h) obturateur de liquide.

Il n'est pas exclu l'emploi d'autres types d'équipements mieux adaptés dans des cas particuliers, par exemple à jet directionnel.

En outre, chaque colonne est munie d'un certain nombre de piquages (brides ou tuyaux soudés sur la virole) destinés à contrôler la marche de l'appareil. Le contrôle du fonctionnement hydrodynamique de l'appareil se fait par mesure de la perte de charge. Il faudra donc toujours prévoir une mesure de pression en pied et en tête de colonne. La régulation de la colonne se fait à partir de mesures de température, d'analyse par chromatographie ou de mesures de propriétés physiques (densité, pH, viscosité, etc.). La mesure de la température en pied et en tête de colonne doit être systématique. De plus, il est bon de prévoir des gaines thermométriques le long de la colonne pour pouvoir contrôler le profil de température obtenu et vérifier ainsi sa conformité avec celui qui a été calculé. Des piquages seront prévus pour la mesure du niveau en pied de colonne, mesure qui pourra être contrôlée par un regard à glace.

■ Colonnes à plateaux

Elle est formée par une succession de plateaux disposés à intervalles réguliers dans la colonne.

Le plateau, qui est la partie active de la colonne et sur lequel sont disposés les éléments de barbotage, les barrages et les trop-pleins, a pour rôle la mise en contact de deux phases en mouvement, de manière à les rapprocher le plus possible de l'état d'équilibre.

Le mouvement des phases peut se faire de deux façons :

– *à contre-courant*, sur un plateau constitué exclusivement par des trous ou des fentes et où le liquide et la vapeur s'écoulent par ces orifices ;
– *à courants croisés*, sur un plateau où la phase vapeur traverse une couche de liquide (déterminée par un barrage) se déplaçant horizontalement avant de déboucher par le trop-plein sur le plateau inférieur.

La disposition des éléments de barbotage peut se faire en réseau carré, réseau triangulaire ou en réseau en losange.

Il existe trois types principaux de plateaux aux multiples variantes de détail suivant les constructeurs ainsi que la disposition des éléments de barbotage :

– plateau à calottes ;

– plateau perforé ;
– plateau à clapets.

Le diamètre du plateau et le nombre d'éléments de barbotage dépendent des débits de vapeur et de liquide.

Le plateau à clapets, de conception plus récente, est un plateau perforé ; les trous, dont le diamètre est compris entre 40 à 50 mm, sont équipés de clapets qui se soulèvent au passage de la vapeur. De fonctionnement très souple, ce dispositif admet des vitesses de vapeur et des débits de liquide élevés, mais sa perte de charge est plus importante.

Les pertes de charge totales de la colonne, dues au fait que la vapeur traverse une couche de liquide à chaque étage, ne doivent pas dépasser une valeur maximale fixée soit par le calcul du rebouilleur, soit par une température à respecter en pied de colonne, dictée par le type de produit (thermosensible).

Au-delà d'une certaine valeur de la vitesse de la vapeur donc du débit, la perte de charge augmente extrêmement vite. On constate alors que le liquide n'arrive plus à descendre dans la colonne. On atteint *l'engorgement* qui se produit lorsque la résistance qu'offre la phase continue au mouvement d'une goutte de fluide en phase dispersée équilibre la force de pesanteur.

■ Colonnes à garnissage

□ Principe de fonctionnement

Les colonnes garnies diffèrent nettement des colonnes à plateaux, tant par leur construction que par leur fonctionnement. Les fluides y circulent à contre-courant et non plus à courants croisés. L'équilibre entre liquide et vapeur n'est réalisé en aucun niveau d'une section garnie, même si on la considère comme fonctionnant de façon idéale.

Les transferts de matière entre liquide et vapeur ont lieu de façon continue sur toute la hauteur de la colonne.

Les colonnes à garnissage ont une faible retenue de liquide et une faible perte de charge, mais, en revanche, elles sont peu souples, c'est-à-dire qu'on ne doit pas trop s'écarter des conditions opératoires pour lesquels

elles ont été choisies et dimensionnées afin de ne pas voir baisser leurs performances.

Les constructeurs se sont attachés à corriger ce défaut tout en réduisant encore la résistance au passage des vapeurs ; on peut citer notamment le *garnissage structuré* constitué de toiles métalliques ou de certains plastiques juxtaposées et disposées en bandes sur chant ; celles-ci sont pliées en accordéon dont les ondes sont inclinées en sens opposé d'une bande à l'autre. Dans ce garnissage, la section de passage libre est très importante ainsi que la surface de contact liquide-vapeur ; il est, de ce fait, utilisé pour des distillations sous vide poussé (1 à 5 mm Hg de pression absolue) même s'il nécessite un nombre d'étages théoriques un peu important. Le remplacement de plateaux par le garnissage structuré a pour effet :

– d'augmenter le nombre des plateaux théoriques ;
– de réduire d'environ 10 fois la perte de charge ;
– de multiplier les usages possibles de la colonne, qui peut aussi travailler sous vide.

Toutefois, l'efficacité d'une colonne garnie de hauteur donnée est souvent inférieure à celle d'une colonne à plateaux de même hauteur. Ce fait relève à la fois de causes purement physiques, c'est-à-dire relatives au principe même du fonctionnement, et de causes d'ordre mécanique, la répartition des fluides étant, dans la pratique, moins bonne que celle qu'un jugement superficiel permet d'espérer.

Remarque

Les pertes de charge étant d'autant plus réduites que le pourcentage de *vacuité* est grand, on choisira des garnissages très peu compacts pour les rectifications sous vide.

☐ Hauteur équivalente à un plateau théorique (*HEPT*)

Le garnissage assure le transfert de matière et de chaleur de façon continue.

La volonté de couvrir l'ensemble des opérations par des méthodes de calcul simples a conduit à définir, pour les appareils à contact permanent, la notion de *hauteur équivalente à un plateau théorique* (*HEPT*), qui n'a pas de fondement scientifique.

On mesure le rendement d'une colonne garnie en déterminant le nombre de plateaux d'une colonne idéale qui aurait la même efficacité que la colonne considérée. En divisant la hauteur de la colonne par le nombre de plateaux théoriques de la colonne idéale correspondante, il résulte la hauteur séparatrice (*HEPT*). La colonne sera d'autant meilleure que la *HEPT* sera plus petite.

Contrairement aux différents plateaux, le garnissage assure le transfert de matière et de chaleur de façon continue. Mais pour la commodité des calculs, on détermine quelle est la hauteur de garnissage capable d'effectuer le même travail qu'un étage théorique (*HEPT*).

HEPT dépend du type de garnissage (forme et dimensions), du gabarit de la colonne, de la vitesse des vapeurs, ainsi que du mélange à rectifier.

Industriellement, les valeurs de *HEPT* sont de 100 à 600 mm mais elles peuvent être dix fois plus faibles pour de fins garnissages tels ceux de *Podbielniak* ou *Dixon* utilisés dans les colonnes de laboratoire.

■ Dimensionnement de l'appareillage

La détermination des dimensions principales d'une colonne est aussi importante que le calcul du nombre de plateaux théoriques. Elle permet de calculer la capacité de production, alors que le nombre de plateaux fixe le degré de séparation que la colonne peut atteindre.

La section de la colonne résulte du rapport entre le débit volumique des vapeurs et la vitesse des vapeurs dans la colonne; elle est fonction par ailleurs de la pression et la température régnant au cours de la distillation.

En posant V le nombre de kmol de vapeur à l'heure et w_v la vitesse de la vapeur, on a pour la section A de la colonne :

$$A = \frac{22{,}4}{3\,600}\left(\frac{V}{w_v}\right)\left(\frac{T_K}{273}\right)\left(\frac{1{,}013 \times 10^5}{p}\right) \qquad (19.38)$$

avec :

$$V = D(1 + R) \quad \text{et} \quad D = P_c/M_D \qquad (19.39)$$

avec :

- P_c la production de la colonne (débit du distillat);
- M_D la masse molaire moyenne du distillat;

- T_K la température absolue de la vapeur ;
- p la pression de la vapeur.

Les valeurs admissibles de la vitesse de vapeur dépendent d'une quantité de facteurs parmi lesquels on peut citer : le type de la colonne, la nature du mélange à distiller, la pression de distillation, la fraction molaire du liquide, le taux de reflux, les dimensions et proportions des plateaux ou du garnissage, etc.

Le calcul d'une colonne à distiller exige la résolution de plusieurs problèmes. Il faut en particulier déterminer :

– le nombre de plateaux théoriques ;
– la perte de charge par plateau ;
– la charge gazeuse ;
– la charge liquide minimum ou maximum admissible.

Les méthodes de calcul d'une colonne se fondent essentiellement sur les bilans et sur les lois d'équilibre entre phases et visent à calculer le nombre d'étages théoriques N_{min} nécessaire pour réaliser une séparation donnée. Partant de ce résultat, on calculera le nombre d'étages réels et les dimensions de l'appareil en introduisant les notions, accessibles par expérience, d'efficacité et de hauteur équivalente à un étage (plateau théorique).

La hauteur de la colonne de rectification à plateaux (distance entre les plateaux supérieur et inférieur) se détermine avec la relation :

$$H_t = (n - 1)h_p \qquad (19.40)$$

où h_p est la distance entre plateaux.

La distance entre plateaux peut aller de 150-200 mm jusqu'à 750 mm pour les colonnes fonctionnant à l'extérieur des bâtiments.

La hauteur du garnissage dans la colonne peut se déterminer de deux manières :

– en utilisant la notion de *HEPT* et dans ce cas la hauteur de colonne s'écrit :

$$Z = N_{min} HEPT \qquad (19.41)$$

– au moyen des méthodes cinétiques qui impliquent une connaissance approfondie des coefficients d'échange ou de transfert entre phases.

À la suite des travaux de *Chilton* et *Colburn* on peut utiliser la notion d'*unité de transfert* (*NUT*), grandeur statique adimensionnelle qui traduit la difficulté de séparation du mélange considéré, et celle de *hauteur d'unité de transfert* (*HUT*), grandeur dynamique qui dépend de l'appareil utilisé et qui peut être évaluée expérimentalement ou calculée au moyen de bilans différentiels. La longueur et/ou la hauteur totales s'obtiennent avec :

$$Z = (NUT)(HUT) \tag{19.42}$$

De la même façon que dans l'opération d'absorption, le transfert de masse dans la colonne de rectification est donné par les relations :

$$\int_{(Y^\star - Y)_1}^{(Y^\star - Y)_2} \frac{\mathrm{d}Y}{Y^\star - Y} = (NTU)_v = \frac{K_V A}{G_{Mv}} HZ \tag{19.43}$$

$$\int_{(X^\star - X)_1}^{(X^\star - X)_2} \frac{\mathrm{d}X}{X^\star - X} = (NTU)_l = \frac{K_l A}{G_{Ml}} HZ \tag{19.44}$$

avec :

- $(NTU)_v$ le nombre d'unités de transfert dans la colonne rapporté à la phase vapeur ;
- $(NTU)_l$ le nombre d'unités de transfert dans la colonne rapporté à la phase liquide ;
- K_vA/G_{Mv} dont la dimension est celle d'une longueur : $K_vA/G_{Mv} = (HUT)_v$ hauteur d'une unité de transfert (phase vapeur) ;
- K_lA/GM_l dont la dimension est celle d'une longueur : $K_lA/G_{Ml} = (HUT)_l$, hauteur d'une unité de transfert (phase liquide) ;
- $X^\star$ la fraction molaire du liquide en équilibre avec Y ;
- $Y^\star$ la fraction molaire du vapeur en équilibre avec X ;
- A la surface spécifique du garnissage ;
- $G_{Mv}(G_{Ml})$ le débit molaire par unité de section en phase vapeur (respectivement en phase liquide) (en mol/s) ;

• K_v (K_l) le coefficient de transfert de masse en phase vapeur (respectivement en phase liquide) (en mol/s).

Les indices 1 et 2 se rapportent aux extrémités de la colonne. Le calcul de *NTU* se fait par intégration graphique.

Remarque

La *HEPT* et la *HUT* ne sont pas rigoureusement identiques ; elles le seraient si la courbe d'équilibre était une droite parallèle à la droite opératoire. Pratiquement, les *HUT* sont plus petites que les *HEPT*.

19.5.2 Bouilleurs

De par sa fonction qui permet au liquide de s'appauvrir en constituant volatil et à la vapeur de s'en enrichir, *le bouilleur est donc assimilable à un étage théorique* qui assure la vaporisation partielle du liquide ruisselant du premier étage du tronçon d'épuisement ; le liquide est appauvri en constituant volatil et la vapeur enrichie.

Les bouilleurs sont des échangeurs de chaleur dont le rôle est de porter à ébullition le liquide à distiller. Ils sont, le plus souvent, du type *faisceau tubulaire* et le fluide chauffant le plus courant est la vapeur d'eau. Dans les petites unités le faisceau tubulaire est à l'intérieur de la colonne, dans les installations plus importantes il est placé à l'extérieur.

Selon la disposition dans l'espace de l'échangeur, on distingue les bouilleurs horizontaux et les bouilleurs verticaux. Les bouilleurs du premier type sont souvent employés en discontinu, leur capacité doit être suffisante pour recevoir la totalité de la charge. La vapeur de chauffage circule à l'intérieur des tubes du faisceau qui est situé le plus bas possible dans l'enveloppe du bouilleur, afin d'être toujours immergé dans le liquide.

Le chauffage des bouilleurs se fait avec de la vapeur d'eau, l'huile de chauffage ou autre fluide de chauffage.

19.5.3 Condenseurs

La disposition des condenseurs à reflux dépend du type d'installation. Dans certaines installations plus anciennes, la disposition prévoit un

déphlégmateur, c'est-à-dire un premier condenseur qui renvoie une partie des vapeurs sous forme de reflux liquide dans la colonne. Le reste des vapeurs constituant le distillat est condensé et refroidi dans un second échangeur. Le réglage du taux de reflux est réalisé en agissant sur le débit d'eau de refroidissement du déphlégmateur.

Dans les installations modernes, on préfère un système à condensation totale et répartition du liquide entre reflux et distillat. Dans un tel appareil, le liquide ne doit pas sortir du condenseur à une température inférieure à sa température d'ébullition sans quoi le reflux serait trop froid et déséquilibrerait la colonne. Les gaz permanents sortant du condenseur (l'air dissous dans l'alimentation) sont donc chauds et contiennent une quantité importante de distillat. Un second échangeur pour le refroidissement du gaz sera donc installé avant la pompe à vide.

Les échangeurs tubulaires sont très fréquemment utilisés comme condenseurs. L'eau circule à l'intérieur des tubes, tandis que la vapeur à condenser est envoyée à l'extérieur de ceux-ci, dans la calandre, où elle circule en suivant un trajet chicané destiné à éviter qu'il ne se crée un passage préférentiel. Si l'on cherche uniquement à condenser et à obtenir un distillat très près de son point d'ébullition (ce qui est le cas pour les condenseurs placés en tête des colonnes de rectification), on dispose le condenseur horizontalement (ou plus exactement avec une pente minime du côté de la sortie du liquide condensé). Dans ces conditions, le film liquide qui se forme autour des tubes se rassemble en une goutte qui, dès qu'elle est suffisamment grosse, tombe sur la calandre en présence d'un excès de vapeur. Ensuite, elle s'écoule vers la sortie sans avoir d'autre contact avec une paroi froide. Si l'on envoie dans le condenseur beaucoup moins de vapeur qu'il ne peut en condenser, toute une partie du condenseur est inutilisée, ou, plus exactement, sert à refroidir les gaz incondensables qui peuvent s'échapper par la respiration, et à réduire ainsi leur teneur en distillat. On met également des obturations appropriées dans les chicanes pour que l'échangeur fonctionne en double passe, voire en triple ou en quadruple.

Si l'on désire à la fois condenser et refroidir le distillat (ce qui économise un appareil et peut être intéressant dans des petites installations), on dispose l'échangeur verticalement. Le condensat forme alors un film qui

ruisselle tout le long du tube, et se rassemble sur la plaque tubulaire inférieure avant de s'écouler à l'extérieur. À condition bien entendu d'envoyer un débit de vapeur inférieur à ce qui correspond à la capacité maximale de condensation de l'échangeur, le liquide se refroidit dès qu'il est suffisamment descendu pour ne plus être en contact avec la vapeur.

Si l'on désire obtenir un liquide bien refroidi, on doit se contenter d'un échangeur à une seule passe puisque l'eau qui circule dans la partie inférieure des tubes doit être froide. C'est pour cette raison, et surtout parce que l'épaisseur moyenne du film de condensat est plus grande, que le coefficient d'échange thermique global est plus faible dans un condenseur tubulaire disposé verticalement que dans le même condenseur disposé horizontalement.

Lorsque des performances accrues sont exigées, il est possible d'utiliser des échangeurs à lamelles ou à spirale.

19.6 Distillations particulières

19.6.1 Distillation extractive

Le procédé de distillation extractive est utilisé dans le cas des mélanges binaires à faible volatilité relative donc difficiles à séparer.

Cette technique consiste à modifier la volatilité relative de deux constituants en additionnant un solvant qui forme avec l'un des constituants un binaire plus ou moins idéal et avec l'autre un binaire assez éloigné de l'idéalité. Le solvant, injecté à 2 – 3 plateaux en dessous du sommet de la colonne dite *colonne extractive* (afin de pouvoir séparer les gouttelettes de solvant entraînées par la vapeur), doit avoir une température d'ébullition plus élevée que celle du constituant lourd (avec lequel il s'approche de l'idéalité) et, ainsi, rester dans la phase liquide.

En tête de colonne on récupère le constituant léger, alors que le résidu est constitué par le mélange *constituant lourd – solvant*. Une seconde colonne, appelée *colonne de régénération*, permet de séparer ce mélange et livre en tête le constituant lourd, tandis que le solvant (résidu) est recyclé vers la première colonne.

Il est possible d'utiliser un échangeur de chaleur afin de récupérer de l'énergie en réchauffant l'alimentation de la colonne de régénération par le solvant recyclé.

Parmi les solvants utilisés avec cette méthode, on peut citer :

– *acide sulfurique* pour les systèmes *acide chlorhydrique – eau* et *acide azotique – eau*,

– *phénol* pour le système *toluène – hydrocarbures paraffinés*,

– *acétone* pour le système *butadiènne – butylène*,

– *glycérol* pour le système *éthanol – eau*,

– *eau* pour le système *acétone – méthanol*.

19.6.2 Distillation moléculaire

Lorsque les produits sont soit très sensibles à la chaleur, ce qui ne permet pas de les porter à leur température d'ébullition normale, soit facilement oxydables à chaud et au contact de l'air, on utilise le procédé de *distillation moléculaire*.

Dans une distillation ordinaire les vapeurs passent de l'évaporateur au condenseur en raison de la différence de pression entre ces deux appareils. La perte de charge consécutive est, au minimum, de l'ordre du mm Hg.

Pour les substances sensibles ou très peu volatiles, les températures maximum supportables correspondent à des pressions de distillation de 10^{-3} ou 10^{-4} mm Hg et, dans ces conditions, il est impossible de réaliser une différence de pression notable entre l'évaporateur et le condenseur.

Le libre parcours moyen des molécules devient par contre relativement grand (quelques centimètres). Il est ainsi possible de condenser la phase gazeuse en disposant une surface froide à proximité immédiate de la surface du liquide distillant.

Il est nécessaire que les molécules à distiller acquièrent une vitesse suffisante pour s'échapper de la surface du liquide et atteindre la surface de condensation, ainsi la distillation ne dépend plus de la tension de vapeur du liquide, qui doit égaler la pression de l'atmosphère environnante. Ce type d'appareil est constitué par un cône rotatif chauffé enfermé dans une enceinte et dans laquelle la pression est inférieure à 0,001 mg Hg. La forcce centrifuge étale le mélange à distiller sur la surface chaude et les produits volatils s'évaporent rapidement et sont condensés dans le dôme

refroidi, pour être ensuite acheminés vers un récipient de collecte. De cette manière, le temps de contact des substances sensibles avec la surface chauffée est extrêmement court.

Ce type de distillation convient particulièrement pour les composés de masse moléculaire élevée (par exemple de 500 à 1 000), ce qui est le cas de nombreuses molécules organiques naturelles.

19.6.3 Distillation à soutirages latéraux

Dans une colonne continue, il s'établit une répartition stable des composants du haut vers le bas. On peut donc effectuer, en un point donné, un soutirage constant qui ne correspond pas à un produit pur mais, à un mélange bien défini, on dit une *coupe*; c'est le principe de la colonne de distillation atmosphérique des pétroliers qui sort, de tête en pied, du gaz, puis de l'essence légère, lourde, du kérosène, du gas-oil et un résidu.

Ce principe est aussi utilisé dans les appareils de rectification des distilleries d'alcool pour soutirer à un certain niveau où elles se concentrent certaines impuretés comme l'alcool iso-amylique ou certains esters.

19.6.4 Distillation azéotropique

Cette technique très répandue dans l'industrie chimique est employée lorsqu'on doit séparer un mélange formant un azéotrope, la colonne de distillation donne à une extrémité l'un des constituants et à l'autre, le mélange azéotropique qui se comporte comme un corps pur. Le mélange ne pouvant être fractionné, on a cherché à rompre l'azéotropisme pour extraire les composants. Dans certains cas, il est possible de rompre l'azéotropisme en modifiant la pression de distillation, mais le moyen le plus utilisé est l'addition, dans le mélange, d'un tiers corps appelé *entraîneur*. Ce corps doit se comporter différemment entre les deux constituants de l'azéotrope, pour en modifier profondément leur volatilité relative.

Généralement, l'entraîneur forme un azéotrope avec l'un des deux composants du mélange initial et, par la suite, se sépare en deux couches après la condensation des vapeurs.

Une colonne annexe permet ensuite de séparer le constituant de l'azéotrope initial du corps tiers.

19.6.5 Distillation réactive

Ce type de distillation se définit comme la combinaison d'une réaction chimique et de la séparation par distillation. Elle se révèle particulièrement avantageuse pour les réactions incomplètes. Étant donné que les produits sont continuellement séparés du mélange de réaction, l'équilibre chimique n'est pas atteint et une vitesse de réaction élevée peut être maintenue.

Le rendement réalisable est par conséquent plus élevé que pour les procédés classiques, où la réaction et la séparation des composants se déroulent successivement.

Outre les catalyseurs hétérogènes, on peut également utiliser pour la distillation réactive des catalyseurs homogènes, c'est-à-dire liquides (par exemple : acide sulfurique).

Un exemple de distillation réactive est la production d'acétate de méthyle à partir d'acide acétique et de méthanol.

20 • EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

20.1 Généralités

Certains constituants peuvent être extraits de leur mélange à l'aide d'un solvant. L'opération, appelée absorption, lorsque le mélange est gazeux, reçoit le nom *d'extraction liquide-liquide* lorsque la matière à traiter est un liquide, et d'*extraction solide-liquide* lorsque cette matière contient un solide.

Nous nous référons dans ce qui suit uniquement à la séparation d'un mélange homogène formé par une solution du *soluté* (produit à transférer) et un *diluant*.

Pour qu'une extraction soit possible, le solvant ajouté à la matière à traiter doit provoquer l'apparition d'une phase nouvelle. Le passage du soluté d'une première phase (solide ou liquide) dans une seconde phase de masse volumique inégale, constitue un transfert de matière. Il suffit ensuite de séparer mécaniquement la solution des autres phases en présence.

La solubilité du solvant dans la solution et celle de la solution et de ses constituants dans le solvant sont des facteurs importants pour le choix du solvant et pour la mise en œuvre du processus d'extraction. L'opération est intéressante dans la mesure où le diluant et le solvant sont très peu solubles l'un dans l'autre et où la séparation du soluté et du solvant est nettement plus facile que celle du soluté et du diluant.

S'il n'y a pas un mais plusieurs solutés, comme c'est souvent le cas, il faut que le solvant soit le plus sélectif possible, c'est-à-dire que le coefficient

de partage (§ 20.2.3) du soluté entre les deux phases soit si possible en faveur du solvant, en tout cas pas trop en faveur du diluant.

L'extraction peut ne comprendre que le processus physique de séparation par dissolution, mais on peut parfois observer des réactions chimiques entre les substances extraites et le solvant ou les autres substances dissoutes dans le solvant.

Une extraction par solvant nécessite deux opérations :

1. la mise en contact aussi intime que possible de la matière à traiter (solide hétérogène ou liquide) avec le solvant choisi. On prolonge ce contact aussi longtemps qu'il est nécessaire pour parvenir à un état d'équilibre entre les deux phases;
2. la séparation mécanique des deux phases, qui fournit :
   – la solution, riche en solvant; elle reçoit le nom de *surverse* dans l'extraction solide-liquide et d'*extrait* dans l'extraction liquide-liquide,
   – le résidu qui est soit un solide imprégné de solution constituant la *sousverse* (extraction solide-liquide), soit une seconde couche liquide, riche en diluant et appelée *raffinat* (extraction liquide-liquide).

L'ensemble de ces deux opérations constitue une *unité* ou un *étage d'extraction*. Cet étage est dit idéal (ou parfait) lorsque les deux phases ont eu un contact suffisant pour que leur composition ne soit pas modifiée par un nouveau contact. En présence de solides, cela revient à dire que la solution qui sort de l'étage (ou *surverse*) a la même composition que celle qui imprègne le solide restant et qui constitue avec lui la *sousverse*.

Les opérations précédentes doivent obligatoirement être complétées par la récupération du solvant, ce qui fournit le soluté recherché. Il faut noter qu'en présence d'un solide résiduel il est nécessaire de procéder à son lavage de façon à le débarrasser de la solution qui l'imprègne, et que, dans le cas de l'extraction liquide-liquide, le solvant peut être présent dans l'extrait et dans le raffinat.

Les modalités de mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide sont choisies en fonction de nombreux paramètres : température, concentration, pH, oxydoréduction, divers solvants, ce qui explique le grand nombre d'applications de ce procédé.

En comparaison avec la rectification, qui est également une méthode de séparation des constituants à partir d'un mélange homogène de liquides, l'extraction liquide-liquide, fondée sur la différence de solubilité des substances entre deux phases, est plus aisée et plus économique dans les cas suivants :

– si le constituant volatil se présente avec une concentration assez importante;
– si la rectification doit travailler avec un reflux important;
– si le constituant volatil est l'eau (grande chaleur de vaporisation);
– si la volatilité relative des constituants est proche de 1,0;
– si la température de rectification est élevée;
– si les substances sont thermolabiles.

Dans l'extraction, il n'y a pas de changement de phase. Les phénomènes thermiques ne jouent donc qu'un rôle insignifiant le plus souvent.

Le couplage de l'extraction liquide-liquide avec la distillation fractionnée (distillation extractive) acquiert une importance industrielle de plus en plus grande; il permet la séparation de composés dont les points d'ébullition sont très voisins, et la séparation de mélanges azéotropes.

L'extraction liquide-liquide a pour but de concentrer, de séparer, de purifier ou de répartir des substances. Parmi les nombreuses applications, on cite :

– le raffinage du kérosène;
– la récupération de l'acide acétique de ses solutions aqueuses;
– la préparation des antibiotiques;
– la production de zirconium, hafnium et niobium;
– la séparation du lithium d'autres métaux.

20.2 Considérations théoriques

Le système le plus simple que l'on puisse rencontrer dans l'extraction liquide-liquide est le système ternaire où un seul soluté se partage entre deux liquides peu ou pas miscibles; ce système est totalement défini au

moyen d'un diagramme tridimensionnel. Ainsi la théorie et la pratique de l'extraction se réfèrent à ce type de système.

20.2.1 Diagramme ternaire

Le diagramme triangulaire (figure 20.1) est le mode de représentation le plus courant des systèmes ternaires. L'influence de la pression ainsi que la présence d'une phase vapeur étant négligées, les seules variables à prendre en compte sont la température et les compositions.

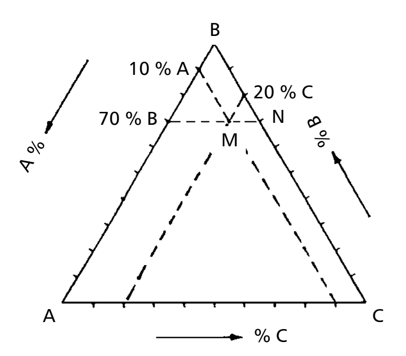


Figure 20.1 – Système ternaire : diagramme triangulaire.

Les sommets du triangle représentent les 3 constituants. L'axe des températures étant perpendiculaire au plan du triangle, l'ensemble forme ainsi un prisme à section triangulaire dont les côtés représentent les binaires A-B, B-C et A-C. Le triangle représente donc une coupe isotherme du système.

En faisant passer par M une parallèle à AC, le pourcentage de B est constant et égal à 70 % en tout point de MN. On peut faire de même pour A dont le pourcentage reste constant sur une parallèle à BC. Ainsi, le point M est à 10 % de A. Il s'ensuit que la composition de la phase représentée par le point M est : 70 % de B, 10 % de A et 20 % de C.

20.2.2 Types de diagrammes

À température et pression données, l'aspect des diagrammes obtenus, en extraction liquide-liquide, dépend de la solubilité réciproque des constituants du mélange ternaire pris deux à deux. On a les types de mélange suivants (figure 20.2) :

– les trois constituants forment une phase homogène en toutes proportions;
– l'un des mélanges binaires présente une lacune (solubilité partielle) de miscibilité (diagramme de type I);
– deux des mélanges présentent une lacune de miscibilité (diagramme de type II);
– les trois mélanges binaires présentent une lacune de miscibilité (diagramme de type III).

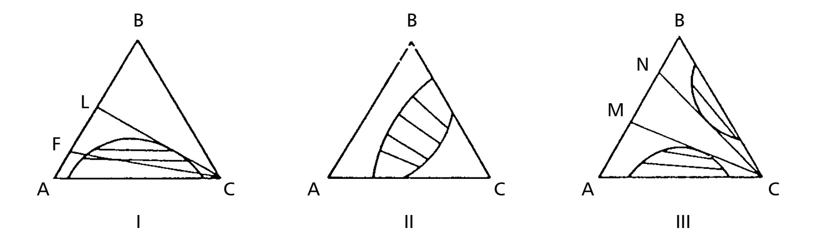


Figure 20.2 – Types de systèmes ternaires.

Si les trois composants d'un mélange sont miscibles en toutes proportions, le système est inutilisable en extraction liquide-liquide.

Le cas le plus fréquent, le diagramme de type I, sera considéré dans ce qui suit.

Pour représenter le système, on utilise un diagramme isotherme étant donné que la solubilité varie avec la température et très peu avec la pression.

Sur le diagramme de la figure 20.3, B est miscible en toutes proportions avec A et C, mais A et C ne sont pas totalement miscibles.

La *courbe binodale* (ou *l'isotherme de solubilité*) partage le diagramme en deux régions; en dessous de la courbe il y un système ternaire à deux phases, en dessus le système est homogène. Dans la zone d'immiscibilité, si P est le point représentatif d'un système, les points Q et R représentant les compositions des deux phases sont fixés. La droite qui joint Q et R passe par P; on l'appelle *ligne de conjugaison* ou *ligne d'équilibre*. Les points Q et R sont dits *points conjugués*. Il existe un point limite O qui est à lui même son propre conjugué et que l'on l'appelle *point critique*.

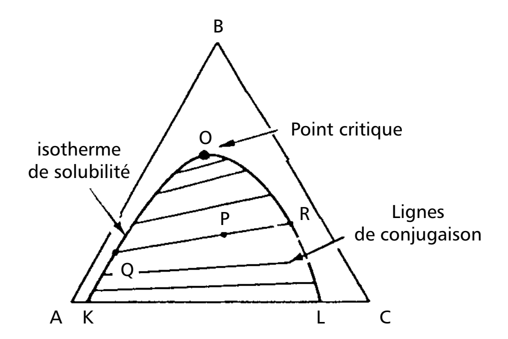


Figure 20.3 – Diagramme isotherme; l'un des mélanges binaires présente une lacune de miscibilité.

Le tronçon KO, relatif à des phases riches en diluant, constitue en extraction liquide-liquide, le *lieu des compositions des raffinats*, alors que le tronçon OL, se rapportant à des phases riches en solvant, est le *lieu des compositions des extraits*.

La représentation d'un système à quatre constituants exige un diagramme spatial, par exemple tétraédrique. Pour les systèmes à plus de quatre constituants, une représentation graphique complète devient très difficile. En pratique, dans la plupart des cas, il est possible de grouper ces constituants selon leurs propriétés chimiques et de considérer le mélange complexe comme un mélange de groupes dont le nombre est limité, ce qui permet de se ramener à des systèmes ternaires.

20.2.3 Coefficient de distribution (ou de partage)

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence de solubilité du soluté dans le diluant et dans le solvant.

En considérant les deux phases dans l'ordre extrait et raffinat, le coefficient de partage se définit comme le rapport des concentrations du soluté B entre deux solvants non miscibles A et S.

$$K_B = Y_B / X_B \quad (20.1)$$

où Y_B et X_B sont respectivement les teneurs (massiques ou molaires) en soluté de l'extrait et du raffinat. Les titres sont déterminés en fonction de la présence du solvant dans la phase considérée.

Pour chaque valeur de K_B, on peut calculer Y_B connaissant X_B, et réciproquement. La courbe $Y_B = f(X_B)$ est une courbe d'équilibre du soluté entre les deux phases. Elle est dénommée *diagramme de distribution* (ou *de partage*) et présente l'une des formes de la figure 20.4.

Il est possible également de définir un *coefficient de partage du diluant* entre les deux phases :

$$K_A = \frac{Y_A}{X_B} \quad (20.2)$$

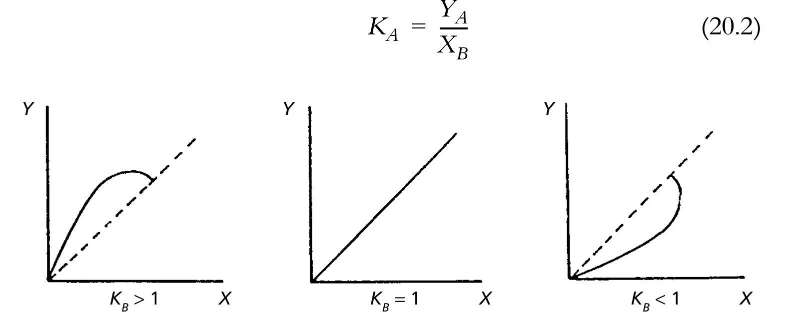


Figure 20.4 – Courbes de partage ou de distribution.

20.2.4 Sélectivité

Afin de connaître le comportement du solvant vis-à-vis du soluté A et du diluant B, on étudie la répartition relative de ces deux substances

entre les deux phases en équilibre. On appelle sélectivité le rapport des coefficients de partage du soluté et du diluant :

$$\beta = \frac{K_B}{K_A} = \frac{Y_B}{X_A}\frac{X_A}{X_B} \tag{20.3}$$

Le solvant est sélectif pour le constituant A (l'extrait s'enrichit en soluté) si :

$$K_A > K_B\text{, donc } \beta < 1$$

Le solvant est sélectif pour le constituant B (le raffinat s'enrichit en soluté) si :

$$K_B > K_A\text{, donc } \beta > 1$$

La sélectivité varie avec les facteurs dont dépendent K_A et K_B, à savoir la température et les titres en soluté.

Remarque

La sélectivité β est analogue à la volatilité relative de la rectification.

20.2.5 Influence de la température

Les solubilités réciproques des liquides varient avec la température; les liquides non miscibles ou partiellement miscibles peuvent devenir miscibles dans toutes proportions modifiant le type du mélange ternaire, quand la température s'élève. Il existe également de modifications en sens contraire. Il n'existe pas de méthode pour prévoir le sens de modification de la miscibilité et il est nécessaire, dans tous les cas, de recourir à des déterminations expérimentales.

20.3 Procédés d'extraction

Le principe de l'extraction liquide-liquide est schématisé comme suit (figure 20.5) :

$$(A + B) + S = [(A - a) + b + s] + [a + (B - b) + (S - s)] \tag{20.4}$$

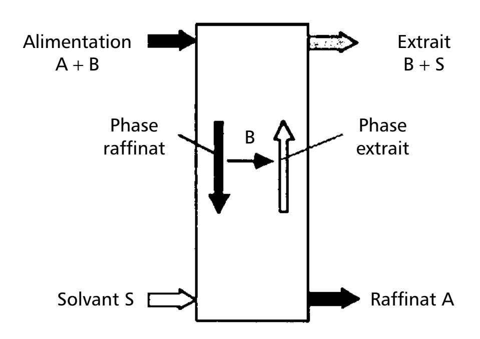


Figure 20.5 – Principe de l'extraction; écoulements, phases et constituants.

où (A + B) est le mélange initial à séparer; S le solvant; [(A – a) + b + s] le raffinat; [a + (B – b) + (S – s)] l'extrait.

Soit un mélange homogène A + B mis en contact avec un solvant sélectif S, dans lequel A est peu soluble et B fortement soluble. Après mélange, il se forme deux couches : le raffinat qui contient le constituant A et des petites quantités de B et S (notées respectivement b et s) et l'extrait formé par des petites quantités de constituant A et presque toute la quantité de B et de S.

Après la décantation de deux couches non miscibles, on récupère le solvant (généralement par distillation).

L'extraction liquide-liquide comporte toujours la même suite d'opérations physiques de mise en contact et de séparation des phases. Ainsi, on peut opérer de plusieurs manières :

– Extraction par simple contact.
– Extraction à plusieurs contacts.
– Extraction à contre-courant.
– Extraction à contre-courant avec reflux.
– Extraction par contact différentiel.

20.3.1 Extraction simple, par simple contact

Considérons le mélange homogène initial F (formé des constituants A et B) dans un mélangeur M, mis en contact avec le solvant S (figure 20.6.a).

On mélange intimement, pendant un temps suffisant, et on envoie le liquide dans un décanteur où les deux couches – raffinat et extrait – se séparent d'après leur densité et sont recueillies séparément.

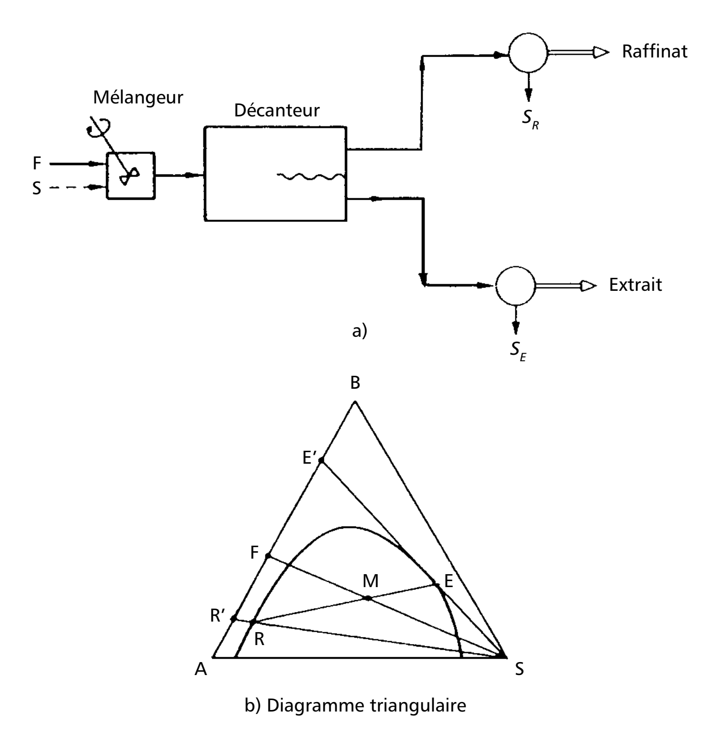


Figure 20.6 – Schéma d'installation d'extraction à simple contact.

Ce mode d'extraction est discontinu, mais il est possible d'appliquer un procédé continu en régime stationnaire. Malgré une bonne agitation des liquides, l'efficacité étant proche de celle d'un étage théorique, la séparation est relativement réduite ou nécessite de grandes quantités de solvant. L'extraction par simple contact correspond à une distillation simple.

Soit la solution F formée de constituants A (soluté) et B (diluant) que l'on traite avec le solvant S. Il résulte un mélange M dont on tire l'extrait E et le raffinat R.

La représentation dans le diagramme triangulaire (figure 20.6.b), permet de faire les observations suivantes :

– la position de la solution à traiter F sur la droite A-B dépend de la teneur en soluté A;
– le solvant S est figuré par le point S (s'il est pur) ou par un point proche de S s'il provient d'une opération antérieure et contient donc aussi des quantités de A et de B;
– le mélange global M est situé à l'intérieur de la zone d'hétérogénéité délimitée par la courbe binodale.

La position de M sur la droite (FS) est donnée par le rapport des longueurs :

$$\frac{\overline{\mathrm{FM}}}{\overline{\mathrm{MS}}} = \frac{S}{F} \qquad (20.5)$$

Puisque la longueur du segment [FS] est proportionnel à la quantité $(F + S)$, il résulte :

$$\overline{\mathrm{FM}} = \overline{\mathrm{FS}}\frac{S}{F+S} \quad \text{et} \quad \overline{\mathrm{MS}} = \overline{\mathrm{FS}}\frac{F}{F+S} \qquad (20.6)$$

Le mélange M se décompose en deux couches en équilibre, l'extrait E et le raffinat R dont les compositions sont définies par les intersections de la droite de conjugaison avec la courbe binodale. E et R résultent du bilan de matière :

$$F + S = E + R \qquad (20.7)$$

et de la relation :

$$\frac{\overline{\mathrm{MR}}}{\overline{\mathrm{ME}}} = \frac{E}{R} \qquad (20.8)$$

d'où :

$$E = (E+R)\frac{\overline{\mathrm{MR}}}{\overline{\mathrm{ME}}} = (F+S)\frac{\overline{\mathrm{MR}}}{\overline{\mathrm{ME}}} \qquad (20.9)$$

$$R = (E+R)\frac{\overline{\text{ME}}}{\overline{\text{RE}}} = (F+S)\frac{\overline{\text{MR}}}{\overline{\text{ME}}} \tag{20.10}$$

Puisque cette opération ne permet d'obtenir ni A ni B purs, on a imaginé l'idée de la répéter pour améliorer les performances.

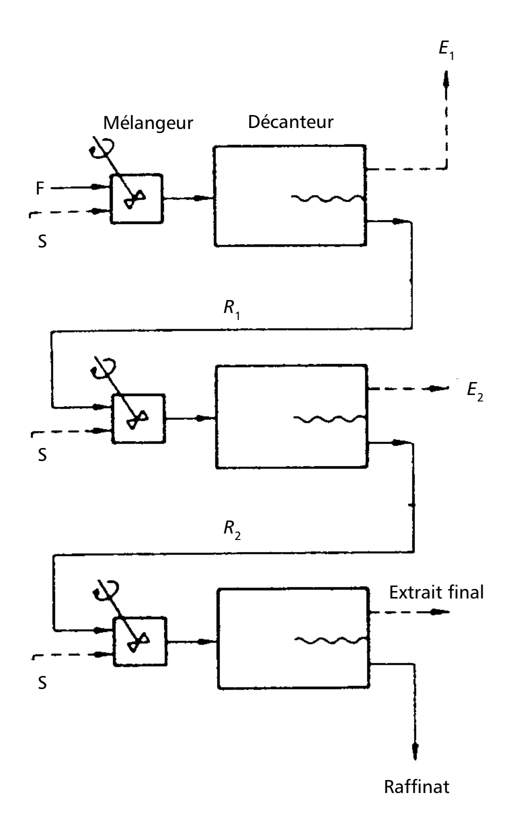


Figure 20.7 – Extraction simple à contacts multiples.

20.3.2 Extraction simple à contacts multiples

Appelée aussi extraction par courants parallèles à étages multiples, ce procédé (figure 20.7) traite chaque fois le raffinat provenant de l'extraction précédente avec du solvant frais. On obtient ainsi une série de raffinats R_1, R_2, … R_n avec chaque fois une concentration décroissante en soluté. Chaque série d'opérations (mise en contact avec le solvant frais, agitation, sédimentation, décantation) correspond à une unité (de contact) d'extraction. Plus le nombre d'unités est élevé, plus la séparation des constituants est avancée, mais avec un rendement diminué.

Les quantités de solvant peuvent être égales ou différentes, le meilleur dosage apparaissant à la suite d'essais expérimentaux.

Les extraits $E_1, E_2,…E_n$ sont regroupés et traités pour récupérer le solvant.

Ce type d'extraction est surtout utilisé pour purifier A par l'élimination de B, avec des concentrations de B dans le raffinat aussi petites que l'on souhaite si l'on utilise un nombre suffisant d'étages.

En notant K_D (*coefficient de partage*) le rapport des concentrations Y^*/X^* à l'équilibre, on peut définir la notion de *facteur d'extraction* qui exprime la distribution du soluté entre les deux phases par :

$$E_f = \frac{S}{A}K_D \qquad (20.11)$$

Dans le cas d'une extraction où la quantité de solvant à chaque étage est constante et dans laquelle K_D ne dépend pas de la concentration :

$$\frac{X_n}{X_0} = \frac{1}{(1+E_f)^n} \qquad (20.12)$$

20.3.3 Extraction à contre-courant

C'est la technique qui utilise le mieux la capacité d'extraction du solvant permettant ainsi une augmentation de l'efficacité du procédé. Elle consiste à faire circuler en sens inverse, dans une série d'étages, les courants de deux phases; il y a enrichissement progressif du solvant mis en contact successivement avec des phases de plus en plus concentrées. Le

mélange initial pénètre dans la première unité d'extraction, tandis que le solvant frais arrive dans le dernier étage.

On peut obtenir simultanément un raffinat pratiquement exempt de soluté et un extrait pratiquement privé de diluant.

La figure 20.8 où chaque rectangle signifie une unité de transfert, représente le schéma de la circulation des fluides (a), et le schéma de principe pour une installation à n étages (b).

On peut déduire le nombre d'étages théoriques nécessaires pour obtenir un raffinat de titre donné R_n, à partir d'une alimentation F et d'un solvant S, à l'aide du diagramme d'équilibre.

En conservant l'hypothèse simplificatrice de l'immiscibilité de A et S, supposons X_{n-1} et Y_{n-1} les concentrations du raffinat et de l'extrait sortant de l'étage $(n - 1)$; on peut écrire deux systèmes de n équations linéaires à deux inconnues :

– à l'équilibre sur l'étage n :

$$Y_n = \Delta ERX_n \quad (20.13)$$

– bilan de matière de l'étage n :

$$Y_n - Y_{n-1} = \frac{R_{n-1}}{S}X_{n-1} - \frac{R_n}{S}X_n \quad (20.14)$$

avec R_n le raffinat épuisé, $S = E_{n+1}$ le solvant frais, E_1 l'extrait concentré et ΔER la différence constante entre la quantité d'extrait et la quantité de raffinat entre deux étages théoriques [termes de la forme $(E_{n+1} - R_n)$].

Les relations d'équilibre et le bilan de matière peuvent être représentés dans un diagramme $X - Y$, par une construction du type *McCabe et Thiele* (figure 20.8.c).

Les équations linéaires de bilan de matière définissent les points (X_{n-1} et Y_n) situés sur une droite de pente R_{n-1}/S, dénommée *droite opératoire*.

Si pour la rectification et l'absorption, la droite opératoire est une véritable droite, dans le cas de l'extraction la droite opératoire est courbée, car à part les variables Y_{n-1} et X_{n-1} interviennent encore les variables R_{n-1} et S.

Ensuite, on construit la ligne en escalier, à partir de X_0, entre la droite opératoire et la courbe d'équilibre, jusqu'à ce que l'on dépasse le point X_n.

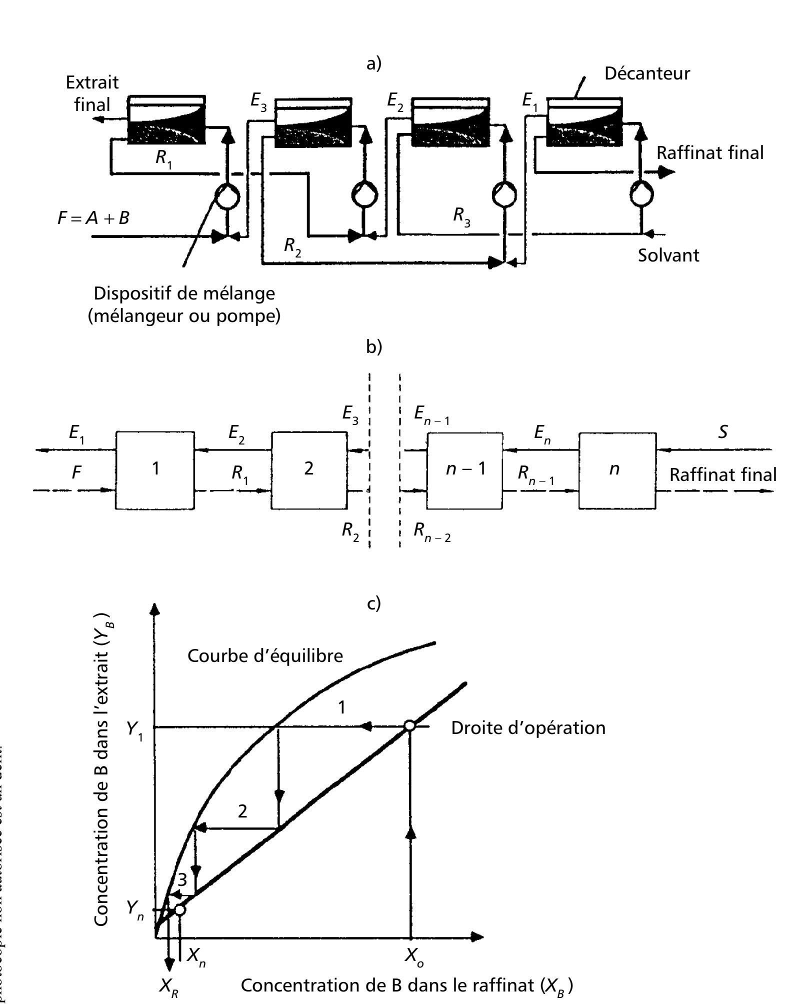


Figure 20.8 – Extraction à contre-courant : a) schéma de la circulation des fluides; b) schéma de principe pour une installation à n étages; c) construction de McCabe et Thiele.

Le nombre d'unités théoriques d'extraction correspond au nombre de paliers horizontaux.

Cette opération, réalisée avec des courants de liquide ininterrompus, est une opération continue.

Si, pour chaque étage, le facteur d'extraction E_f reste constant (autrement dit si K_D est indépendant de la concentration), on a :

$$\frac{X_n}{X_0} = \frac{E_f - 1}{E_f^{n+1} - 1} \tag{20.15}$$

20.3.4 Extraction avec reflux

L'utilisation du reflux dans l'extraction à contre-courant permet d'obtenir un raffinat ou un extrait d'une grande pureté, même si la sélectivité du solvant est faible ou si la pureté de l'extrait tend vers une valeur limite.

Le fonctionnement peut se dérouler avec :

– reflux d'extrait (la méthode la plus répandue);
– reflux de raffinat;
– reflux d'extrait et de raffinat.

La figure 20.9 montre ces variantes qui peuvent s'appliquer tant dans des unités d'extraction distinctes que dans des extracteurs continus, différentiels.

Dans *l'extraction à reflux d'extrait*, (figure 20.9.b) l'alimentation se fait à un étage intermédiaire dont la composition correspond à la concentration du liquide d'alimentation. Une partie de l'extrait est réinjectée dans l'extracteur, après la séparation du solvant. Il est raisonnable de séparer le solvant jusqu'à atteindre la concentration de saturation de l'extrait dans le solvant.

La variante à *reflux de raffinat* (figure 20.9.c) ramène dans l'appareil une certaine quantité de raffinat, après l'avoir mélangé au solvant. Il est indiqué que le rapport du raffinat (réintroduit) au solvant correspond à la quantité de solvant saturé en constituant B (diluant). De cette manière, l'équilibre à cette extrémité de l'extracteur s'établit pour un raffinat dont le contenu de constituant A (soluté) est plus faible.

L'alimentation en solution initiale se fait à l'extrémité opposée de l'extracteur.

Le procédé à *reflux d'extrait et raffinat* (figure 20.9.d) présente l'avantage des deux méthodes précédentes.

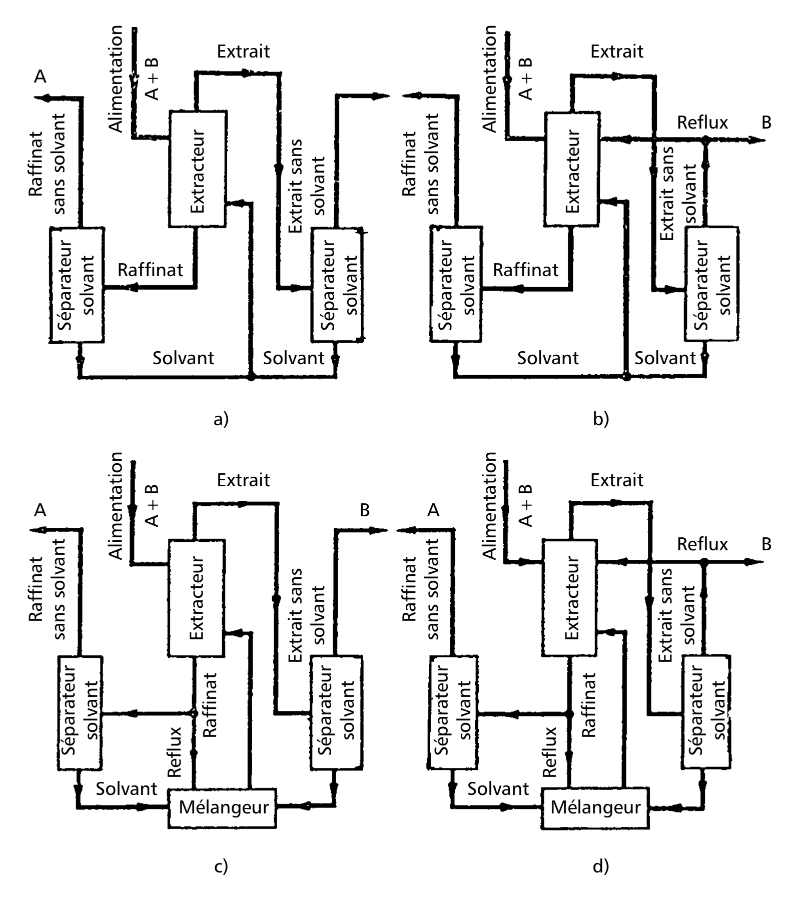


Figure 20.9 – Extraction à contre-courant : a) sans reflux; b) avec reflux d'extrait; c) avec reflux de raffinat; d) avec reflux d'extrait et de raffinat.

L'alimentation en mélange initial se fait à un étage intermédiaire de l'appareil où la composition en B et A correspond à la composition du mélange d'alimentation.

Parmi les inconvénients de cette opération, on doit rappeler une production réduite, ainsi qu'une augmentation du débit de solvant ce qui implique une consommation accrue d'énergie nécessaire à la récupération du solvant.

20.3.5 Extraction différentielle

Par comparaison avec les étages distincts, l'extraction différentielle (ou en continu) utilise une colonne avec ou sans remplissage, dans laquelle les liquides circulent à contre-courant sous l'effet de la différence de densité.

Dans le cas d'une colonne fonctionnant véritablement en continu, la notion d'étage théorique n'est pas matérialisée, l'équilibre des phases ne se réalisant à aucun niveau de la colonne. Le transfert du constituant B du diluant vers l'extrait est la conséquence de l'absence d'équilibre. Se basant également sur un phénomène de diffusion, l'extraction différentielle, du point de vue théorique, est très semblable à l'absorption des gaz. Ainsi, il est possible d'utiliser pour ce type d'extraction, à la condition que les deux films soient liquides, la théorie du double film. Conformément à cette théorie, la figure 20.10 illustre la variation du constituant B dans le raffinat, respectivement dans l'extrait.

La concentration C_R du constituant B dans le raffinat est constante dans la masse du raffinat et diminue jusqu'à la valeur C_{Ri}, à l'interface séparant le raffinat d'extrait. De la même manière, la concentration du constituant B diminue dans le film d'extrait de C_{Ei}, à l'interface, jusqu'à C_E, valeur qui se maintient constante dans la masse d'extrait.

Les réductions de concentration ont lieu uniquement à l'intérieur de deux films, voisins à l'interface. À l'interface, les deux concentrations C_{Ri} et C_{Ei} sont en équilibre.

S'appuyant sur l'hypothèse simplificatrice de la non miscibilité du solvant S avec A (raffinat formé uniquement de A et de B) et en considérant que l'extrait contient uniquement les constituants B et S, on peut écrire les équations :

– pour le film de raffinat :

$$n_B = k_R a(C_R - C_{Ri}) \tag{20.16}$$

– pour le film d'extrait :

$$n_B = k_E S(C_{Ei} - C_E) \tag{20.17}$$

avec n_B le débit de constituant B traversant l'interface par unité de temps (en kmol/h) ; C_R la concentration du constituant B dans le raffinat ; C_{Ri} la concentration du constituant B dans le raffinat, à l'interface ; C_E la concentration du constituant B dans l'extrait ; C_{Ei} la concentration du constituant B dans l'extrait, à l'interface ; S l'aire de l'interface (en m^2) ; k_R et k_E les coefficients partiels de transfert dans le film de raffinat, respectivement d'extrait (en m/s).

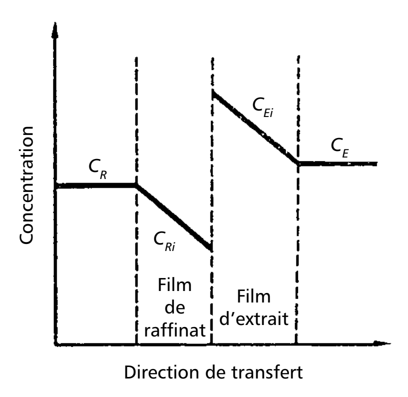


Figure 20.10 – Variation de la concentration du constituant B au voisinage de l'interface.

Si la courbe d'équilibre est une droite :

$$C_{Ei} = mC_{Ri} \tag{20.18}$$

où m représente la pente de la droite d'équilibre.

20.4 Appareillage

Les appareils *discontinus* fonctionnant par charges ne sont utilisés que pour traiter de faibles volumes, tandis que les appareils fonctionnant *en continu* permettent de traiter de grands débits et sont le plus souvent conçus pour réaliser une extraction multi-étages à contre-courant.
Il est possible de classer les installations utilisées dans les procédés d'extraction liquide-liquide en trois grandes catégories :
– les extracteurs à étages distincts (mélangeur – décanteur) ou individualisés;
– les extracteurs différentiels (colonnes d'extraction);
– les extracteurs centrifuges.

20.4.1 Extracteurs à étages distincts

Dans cette catégorie, chaque étage est constitué d'un mélangeur relié à un décanteur. Après le mélange de deux phases et lorsque l'équilibre est atteint, l'émulsion s'écoule par gravité vers le décanteur où les phases sont séparées.
Largement utilisée aussi bien industriellement qu'en laboratoire, cette méthode peut comporter, selon le cas, un ou plusieurs étages. Si l'installation consiste en un seul étage, on peut effectuer l'extraction soit en discontinu, soit en continu.
Lorsqu'on travaille *en discontinu*, le mélange et la séparation de deux phases peuvent se réaliser successivement dans le même appareil. Après avoir mélangé les composés, on arrête l'agitation, on laisse se séparer l'extrait et le raffinat par gravité, et ensuite, on les envoie vers des cuves différentes.
L'opération d'*extraction en continu* nécessite une batterie mélangeur – décanteur, ainsi que le réseau de conduites assurant le transfert, à contre-courant, des phases en présence. Les liquides d'alimentation arrivent, sous pression, par un arbre creux en bas de la cuve, et après mélange sont évacués, par le haut, vers le décanteur fonctionnant également en continu.
Dans une *installation à plusieurs étages*, les deux liquides circulent en continu et à contre-courant dans une suite de batteries d'extraction, chacune étant constituée d'un mélangeur et d'un séparateur dans lequel l'émulsion s'écoule par gravité et d'où les phases séparées sont envoyées vers les mélangeurs des étages adjacents.

Dans ce type d'installation, l'aire interfaciale d'échange du mélangeur est créée soit par agitation mécanique dans une cuve, soit par un mélangeur statique ou autre dispositif à jets ou à buses.

La séparation ultérieure des phases mélangées est assurée soit par décantation gravitaire, soit par décantation centrifuge.

Les avantages d'un tel système :

– efficacité élevée, si la durée de l'opération est suffisante ;
– souplesse et sûreté de fonctionnement ;
– facilité d'exploitation.

L'inconvénient majeur réside dans l'encombrement des appareils.

Les extracteurs à étages distincts sont utilisés quand le soluté est stable, que l'on ne dispose pas assez de hauteur pour installer une colonne, mais surtout lorsqu'on a besoin d'un grand nombre d'étages théoriques ($NET > 10$), ce qui est le cas par exemple pour l'extraction en hydrométallurgie.

20.4.2 Extracteurs différentiels

On a utilisé initialement des colonnes très simples sans apport extérieur d'énergie (colonnes gravitaires), les phases circulant à contre-courant sous l'action de la pesanteur. La dispersion est assurée par un dispositif approprié (rampe munie d'ajutages convenables, plaques perforées…). Généralement, c'est le liquide léger que l'on disperse. Les gouttelettes obtenues s'élèvent verticalement à travers le liquide lourd circulant en sens inverse et se rassemblent en haut de la colonne, l'interface entre les deux liquides réunis se trouvant au-dessus de l'arrivée du liquide lourd. De cette façon, on obtient un courant continu de liquide lourd dans la partie supérieure de la colonne et un courant continu de liquide lourd dans la partie inférieure. On distingue plusieurs types de colonne fonctionnant par gravité :

– colonne à pulvérisation ;
– colonne à plateaux ;
– colonne à garnissage.

Afin d'accroître l'aire interfaciale d'échange, il existe des colonnes à fonctionnement mécanique (apport extérieur d'énergie). Ces colonnes sont des

enveloppes dans lesquelles des disques forment des compartiments et où d'autres, fixés sur un rotor, constituent le mobile d'agitation. Parmi les divers modèles, on distingue :

– la *colonne Scheibel* : les étages sont séparés par un garnissage à haut pourcentage de vide favorisant la coalescence; sa capacité varie de 10 à 25 $m^3/m^2 \cdot h$;

– la *colonne Oldshue-Rushton* : la dispersion est produite par une turbine; cette colonne est dérivée de la colonne Scheibel par substitution du garnissage par de simples disques annulaires statiques; sa capacité est comprise entre 0,5 et 22,5 $m^3/m^2 \cdot h$;

– la *colonne à disques rotatifs RDC* (*Rotating disc contactor*) (figure 20.11.a), très utilisé dans l'industrie pétrolière, dans laquelle les disques portés par

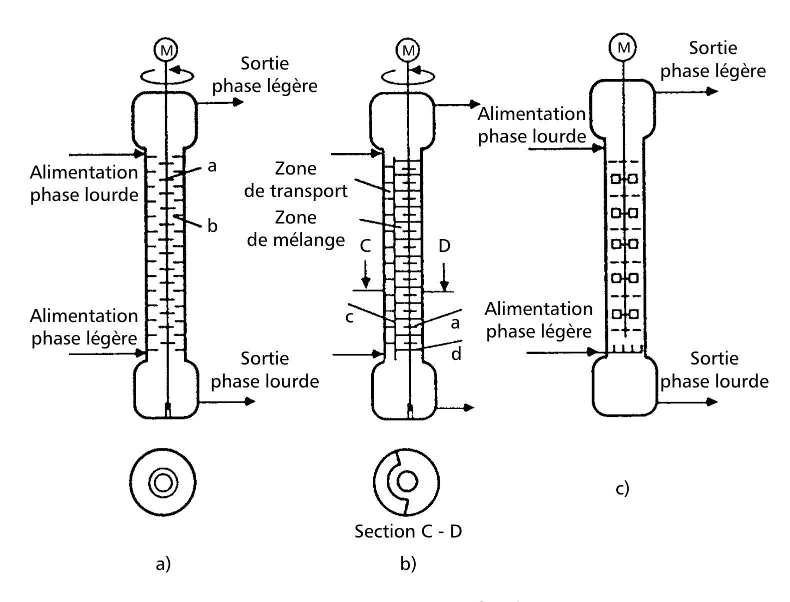


Figure 20.11 – Extracteur à disques rotatifs : a) colonne type RDC; b) colonne type ARD (RDC asymétrique); c) colonne type Kühni.

l'arbre et les couronnes statiques produisent la dispersion ; on obtient des débits de 20 à 35 $m^3/m^2 \cdot h$ pour des colonnes ayant 6 à 8 m de diamètre et 10 à 12 m de hauteur ;

– la *colonne asymétrique ARD* (figure 20.11.b) construite de telle manière que chaque étage comprend une zone de contact et une zone de décantation latérale ;
– la *colonne Kühni* (figure 20.11.c) où le mobile d'agitation est une turbine à double flasque. Le temps de séjour peut être ajusté en faisant varier la surface libre (transparence) des disques perforés qui compartimentent la colonne.

Pour ce type de contacteurs, les conditions opératoires optimales sont un compromis entre la résistance aux écoulements qui augmente l'efficacité et la réduction correspondante de sa capacité.

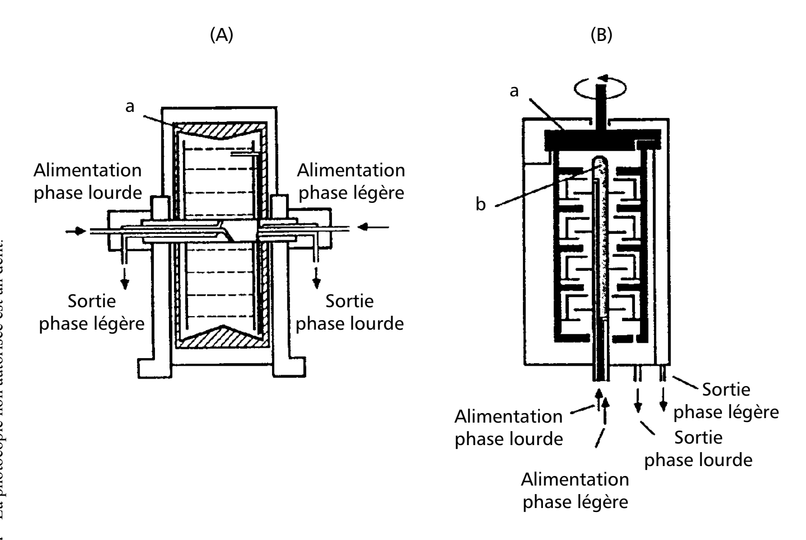


Figure 20.12 – Extracteurs centrifuges : extracteur *Podbielniak* (A) et extracteur *Robatel* (B). a) rotor; b) stator.

Les colonnes d'extraction sont utilisées quand le *NUT* nécessaire est compris entre 3 et 10 environ, et que la décantation est relativement facile. On préfère :

– les colonnes à plateaux perforés ou à garnissage en vrac, qui sont les moins coûteuses mais aussi moins efficaces, pour $NET \leq 5$ et des débits inférieurs à 100 m^3/h ;
– les colonnes agitées par pulsation ou par une suite de turbines, pour $5 \leq NET \leq 10$ environ et des débits inférieurs à 50 m^3 ; ce type d'extracteur est déconseillé si des tensions interfaciales peuvent donner lieu à l'émulsion des phases.

20.4.3 Extracteurs centrifuges

La dispersion et la séparation des phases peuvent être grandement accélérées par la force centrifuge. Différents modèles à contre-courant ont été développés, les uns de type continu, d'autre à étages avec séparation des phases à chaque étage.

Le plus connu des appareils basés sur ce principe est *l'extracteur Podbielniak* (figure 20.12). Un tambour horizontal, constitué de couches successives de cylindres perforés de trous, tourne à grande vitesse (2 000 à 5 000 tr/min). Par l'axe du tambour pénètrent les deux phases à mélanger. La phase légère est dirigée vers la périphérie, la phase lourde au centre du tambour. Sous l'effet de la force centrifuge, le liquide lourd passe à travers les cylindres perforés pour aller à la périphérie et, ce faisant, il déplace le liquide léger et le traverse ; ces deux liquides ressortent par l'axe du tambour.

Le contacteur multi-étages *Robatel* (figure 20.12) est constitué d'un tambour compartimenté (mélange et décantation) qui tourne autour d'un stator sur lequel sont fixés les disques qui réalisent le mélange et le transfert inter-étage des phases.

Les extracteurs centrifuges, qui coûtent cher, sont utilisés quand :

– l'instabilité du soluté à extraire impose de faibles temps de contact ;
– la décantation est difficile en raison des propriétés des phases (faible tension interfaciale, faible écart de masse volumique, débits supérieurs à 250 m^3/h, présence de solides, etc.).

20.4.4 Matériaux de construction des extracteurs

Les matériaux utilisables dans les unités d'extraction liquide-liquide doivent résister à la corrosion des phases mises en contact et aux sollicitations mécaniques caractéristiques du type de contacteur. À chaque étape du procédé (extraction, lavage, ré-extraction), les conditions physico-chimiques (acidité, température, concentrations en sels) varient et nécessitent, pour la sélection des matériaux, un programme diversifié d'essais de leur tenue à la corrosion et de leur comportement en endurance. On utilise de très nombreux matériaux métalliques ou plastiques, l'emploi de ces derniers, plus économiques, se généralisant au cours de la dernière décennie.

En industrie, l'emploi des matériaux plastiques (polyesters, polypropylène, polyépoxydes renforcés de fibres de verre, polychlorure de vinyle, polymères fluorés), tant sous forme injectée, avec ou sans adjuvant, que sous forme de revêtement anticorrosion, est généralisé dans la construction des mélangeurs-décanteurs.

Dans le cas des extracteurs de type colonne, il existe des réalisations à disques rotatifs construites entièrement en résine époxyde renforcée de fibres de verre et des colonnes pulsées en polyester renforcé de fibres de verre, à plateaux en polychlorure de vinyle.

Cependant, en ce qui concerne les extracteurs à fortes sollicitations mécaniques (extracteurs centrifuges, colonnes pulsées ou agitées), les plastiques sont remplacés par des matériaux métalliques en raison de leurs caractéristiques mécaniques supérieures.

21 • BIOTECHNOLOGIES

21.1 Généralités

21.1.1 Définitions

Apparu aux États-Unis au début des années 1960, le terme *biotechnologie* ne s'est précisé qu'au cours des années 1970, avec l'apparition de l'ADN recombinant et de la transgenèse. Il désigne habituellement tout un ensemble de techniques qui visent à l'utilisation des micro-organismes, des cellules animales et végétales et de leurs constituants, tels que les *enzymes*, pour dégrader, synthétiser et produire des biens et des services. Les biotechnologies sont issues des méthodes ancestrales de préparation d'aliments et de boissons fermentées, demeurées totalement empiriques jusqu'aux travaux de Pasteur qui fondaient la microbiologie en tant que science débouchant sur une pratique industrielle rationnelle. Le potentiel de développement des méthodes biologiques modernes annonce des changements majeurs dans les domaines du médicament et de la santé, de l'alimentation et dans l'agriculture. Les biotechnologies apportent des éléments de réponse à quelques-uns des grands problèmes de notre planète : la malnutrition, la maladie, le coût de l'énergie (production des biocarburants), la pollution (traitement des eaux usées et déchets).

L'industrie biotechnologique peut être divisée en deux grands domaines, l'industrie qui produit des organismes manipulés (organismes « entiers » ou partie d'organisme) et l'industrie qui utilise ces organismes ou une partie de ceux-ci pour obtenir des produits ou des services. Cette étude se concentre sur le deuxième domaine, l'industrie qui applique les

microorganismes (MO) ou une partie de ceux-ci (principalement les enzymes) à l'obtention de biens et de services, et à l'intérieur de ce domaine, sur les industries qui utilisent cette technologie pour améliorer le rendement de leurs installations afin de mieux utiliser l'énergie et les matières premières ou de traiter les déchets de façon plus écologique.

Les processus biologiques sont, dans la plupart des cas, plus pertinents que les processus traditionnels : ils utilisent moins d'eau, de matières premières ou d'énergie ou bien ils procurent une combinaison de ces différents avantages. Les déchets dangereux sont moins nombreux et/ou jouissent d'une meilleure biodégradabilité.

Les entreprises utilisent la biotechnologie industrielle pour :
– réduire leurs coûts et/ou augmenter leurs bénéfices ;
– augmenter la qualité de leurs produits ;
– optimiser leur procédé et son suivi ;
– améliorer la sécurité et l'hygiène de la technologie ;
– respecter la législation sur l'environnement.

21.1.2 Terminologie

On rappelle ici la définition des principaux termes utilisés en biotechnologie :
– *Clone-souche* : population microbienne issue d'une seule cellule et génétiquement homogène.
– *Contaminant* : individu et/ou population microbienne et/ou mycoplasmes non désirés dans les cultures.
– *Culture continue* (chemosat) : technique par laquelle il est possible d'entretenir une population cellulaire constante dans un réacteur continu en procédant à une alimentation continue en milieu nutritif et au soutirage d'un volume équivalent d'un milieu épuisé contenant des cellules et les métabolites dans le jus de fermentation lorsque le moût est débarrassé des cellules. Cette technique est utilisée en laboratoire pour les études de physiologie bactérienne.
– *Inoculum* : tout ou partie d'une culture qui est utilisée pour ensemencer un milieu.
– *Milieu de culture* : formule encore appelée « recette » qui consiste en un mélange optimisé ou non de composés chimiques minéraux et orga-

niques, d'origine naturelle ou synthétique, solubles ou insolubles, dispersés ou solubilisés dans un solvant (le plus fréquemment l'eau), nécessaires à la croissance cellulaire, à la satisfaction des besoins énergétiques et de bioconversion. le pH est ajusté et régulé ou non au cours de la fermentation. La teneur en matières sèches des milieux de culture est très variable selon les procédés. Par analogie avec la fermentation alcoolique, on parle de moût de fermentation lorsque le milieu contient les MO.

– *Substrat* : élément constitutif du milieu de culture assimilable par les cellules. À l'usage on s'intéresse particulièrement aux sources de carbone et d'azote. Il a pour symbole S (le substrat présent), et pour unités g/L ou kg/m^3 :

$$S_{initial} - S_{final} = S_{consommé}$$

– *Bioconversion* : réaction chimique catalysée par une enzyme isolée ou un micro-organisme.

21.1.3 Classification

Vu ses nombreuses applications, la biotechnologie s'est transformée en un domaine industriel étendu. Les différents domaines d'application sont respectivement symbolisés par une couleur :

– La *biotechnologie verte* touche à l'agriculture et l'alimentation. Celle-ci utilise le génie génétique pour transférer certains gènes d'une espèce de plante à une autre et améliorer de façon ciblée la résistance aux insectes, aux champignons, aux virus et aux herbicides.
– La *biotechnologie rouge* est liée à la médecine et concerne la conception d'organismes pour produire des antibiotiques, le développement de thérapies à travers les manipulations du génome, le diagnostic à l'aide de puces à ADN ou de biocapteurs, etc.
– La *biotechnologie bleue* se concentre sur l'utilisation des processus et des organismes de la biologie marine à des fines techniques : santé, cosmétique, aquaculture.
– La *biotechnologie jaune* rassemble toutes les applications se rapportant à la protection de l'environnement et au traitement ou l'élimination des pollutions.

– La *biotechnologie blanche* ou industrielle regroupe les applications industrielles, par l'emploi de systèmes biologiques comme alternative aux procédés chimiques classiques. Les premières utilisations sont dans les secteurs des polymères, des carburants, des dissolvants, de la construction, du textile, et de tous les produits à dominante chimique.

Grâce à la fermentation, la biotechnologie blanche est également en mesure de fournir des enzymes en quantité industrielle !

On distingue aussi très schématiquement les biotechnologies et les bioindustries traditionnelles qui regroupent les fabrications d'aliments et de boissons fermentées (environ 44 % du marché), et les bio-industries modernes (46 %) qui ont pris leur essor après le Seconde Guerre mondiale avec la fabrication industrielle des antibiotiques et la mise en œuvre d'hemisynthèses, couplages de réactions biologiques et de synthèses chimiques. Ces dernières recouvrent des filières de production en développement dans les domaines de la pharmacie, de l'agriculture, de l'agro-alimentaire, de la chimie ou de l'énergie. Certains des produits obtenus par voie biologique bénéficient sur le plan mondial d'un marché important en pleine croissance : c'est le cas des antibiotiques et des semences pour agriculture. D'autres produits, comme les enzymes, les dérivés du maïs (amidon, isoglucose), les acides aminés correspondent à des marchés relativement larges et à croissance moyenne.

Enfin, une dernière catégorie de produits, les biotechnologies nouvelles (10 %) ; ce sont essentiellement les médicaments d'origine immunologique, les vaccins viraux et bactériens, les réactifs pour l'analyse biologique et le diagnostic médical, certains carburants et composés chimiques pouvant se substituer aux dérivés du pétrole.

21.2 Catalyseurs biologiques

21.2.1 Enzymes et micro-organismes

La biotechnologie industrielle est principalement basée sur la fermentation et la biocatalyse. Ce sont les micro-organismes (levures, algues, bactéries), ou une partie de ceux-ci (principalement les *enzymes*), qui jouent le rôle de mini-usines ou de chaînes de production.

Les micro-organismes utilisés industriellement pour fabriquer des produits utiles à l'homme représentent au plus quelques centaines d'espèces sur les cent mille espèces au moins existant dans la nature. On divise généralement les MO en deux grands groupes : les *procaryotes* et les *eucaryotes*. Les procaryotes considérés comme les plus primitifs possèdent un chromosome circulaire unique formé d'ADN double brin en contact direct avec le cytoplasme de la cellule. Les eucaryotes qui sont beaucoup plus grands possèdent plus de deux chromosomes, séparés du cytoplasme par une membrane poreuse. Les bactéries sont des procaryotes ; les levures et les moisissures sont des eucaryotes. Certains MO sont des *aérobies stricts* qui ne peuvent avoir une activité métabolique et croître qu'en présence d'oxygène atmosphérique. Un second groupe contient des *anaérobies stricts* qui ne peuvent se développer qu'en l'absence totale d'oxygène libre qui leur est nocif. Enfin un troisième groupe rassemble des MO, dont la plupart des levures industrielles qui sont aérobies ou anaérobies suivant l'environnement dans lequel elles se trouvent.

Dans les cellules de tous les organismes ont lieu des réactions chimiques orchestrées par des catalyseurs biologiques de nature protéique : les *enzymes (*macromolécules protéiques). Ces dernières sont généralement spécifiques d'une seule réaction chimique. La faculté que possède une enzyme particulière de catalyser une réaction donnée est déterminée par sa structure dépendant de la séquence des acides aminés dans ses chaînes polypeptidiques.

Compte tenu des difficiles problèmes de purification, les utilisations industrielles ont surtout porté sur des enzymes produites en quantité importante par des levures ou des bactéries. Si le plus souvent les enzymes pouvaient être utilisées en tant que préparations assez impures (protéases, amylases, extrait d'estomac de veau contenant de la présure), les besoins actuels portent sur des enzymes différentes et pures. Celles-ci deviennent progressivement disponibles notamment grâce à une meilleure connaissance des mécanismes de régulation génétique en particulier chez les bactéries et les levures.

La plupart des enzymes utilisées dans l'industrie sont des *hydrolases* donnant lieu à des réactions d'hydrolyse ou des *isomérases* donnant lieu à des réactions d'isomérisation.

Mais les applications industrielles des enzymes sont encore limitées par leur prix de revient important.

21.2.2 Cofacteurs et inhibiteurs enzymatiques

Plusieurs enzymes nécessitent de petites molécules non protéiques pour être actives. La portion protéique de cet enzyme sera alors appelée *apoenzyme*, la partie non protéique *cofacteur*, et l'enzyme compète, *holoenzyme*. Les cofacteurs pourront être de nature organique, ce sont les vitamines, ou inorganique, appelés minéraux. Certains cofacteurs seront fortement liés à l'apoenzyme ; c'est alors un groupe prosthétique. Dans plusieurs cas cependant, le cofacteur est faiblement lié à l'apoenzyme. Ce cofacteur peut même alors servir de navette, transportant des portions de substrat d'une enzyme à l'autre ; c'est alors un *coenzyme*. Les cofacteurs font généralement parti du site actif et sont donc en contact avec le substrat. Ils sont donc en bonne position pour recevoir une partie d'un substrat ou pour en apporter à un autre substrat. Les coenzymes peuvent servir à transporter des groupements méthyle, des électrons et des protons.

Les enzymes sont des molécules relativement stables qui peuvent rester actives longtemps dans une cellule. Certains enzymes peuvent même résister à la température d'ébullition. Cependant la plupart sont détruites ou dénaturées lorsque exposées à des conditions différentes de celles normalement retrouvées dans leur cellule d'origine. Par exemple, la plupart des enzymes sont détruites à des températures supérieures à 60 °C. Dans plusieurs cas, les enzymes peuvent être entreposées sous forme de poudre, ou congelées pour plusieurs années. Elles peuvent aussi être désactivées, ou inhibées, par certaines molécules appelées *inhibiteurs enzymatiques*. Il existe deux catégories importantes d'inhibiteurs enzymatiques, soit les *inhibiteurs compétitifs* ou *non compétitifs*. Les inhibiteurs compétitifs sont des molécules qui ressemblent suffisamment au vrai substrat de l'enzyme pour occuper son site actif, mais sans réagir. Ses substances analogues accaparent les sites actifs normalement utilisés par le vrai substrat et entrent donc en compétition avec ce dernier. Ce genre de produit chimique peut être utilisé pour affecter des enzymes vitales de pathogènes afin de les enrayer.

Les inhibiteurs influencent aussi l'activité enzymatique en se liant à l'enzyme ailleurs qu'au site actif, ce qui altère la forme de l'enzyme et rend celle-ci peu ou non active. Ces inhibiteurs sont souvent dits non compétitifs car ils n'entrent pas n compétition directe avec le substrat. Les métaux lourds, comme le mercure, sont des inhibiteurs non compétitifs fréquents des enzymes.

21.2.3 Préparation des biocatalyseurs

D'un point de vue général, le matériel biologique utilisé dans les procédés biotechnologiques sert de catalyseur : il est souvent qualifié de *biocatalyseur*, c'est-à-dire de catalyseur biologique transformant, en simplifiant, un substrat ou ensemble de substrats S_i en un ou plusieurs produits P_i (i = 1, 2, 3,…n).

Ainsi, dans tout procédé biotechnologique (Figure 21.1), se trouvent mises en jeu des matières premières (*substrats*) qui seront transformées en divers produits, dont le *produit d'intérêt*. Le matériel biologique, en tant que biocatalyseur, augmente la vitesse de transformation ; en fait, il permet de réaliser à température normale des réactions qui ne pourraient s'effectuer que dans des conditions plus extrêmes ou bien avec un rendement beaucoup plus faible (exemple : cas de la synthèse protéique par voie chimique comparée à la voie biologique). Les enzymes agissent comme de minuscules machines qui s'assurent que des molécules

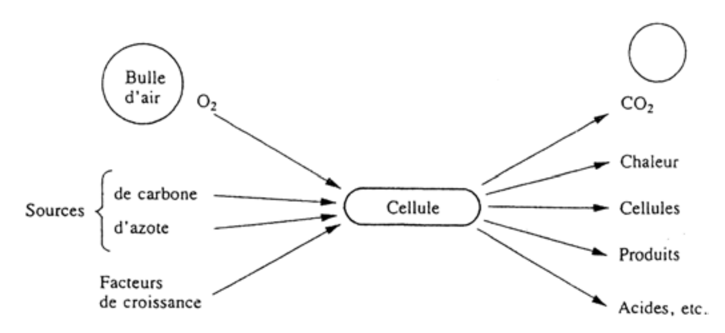


Figure 21.1 – Milieu de culture dans un bioréacteur.

entrent en contact entre elles et réagissent. Comme une clé correspondant à une serrure, chaque enzyme s'adapte et agit seulement sur un ensemble spécifique de substances. Au cours du processus de catalyse, les enzymes ne sont ni consommées, ni altérées.

Lors de la mise en œuvre de cellules, du fait de la dégradation des substrats, les cellules se divisent, leur nombre augmente en fonction du temps : il y a formation de *biomasse*, classiquement notée X (quantifiée en g/L). Cette biomasse se mesure de diverses manières : absorbance vers 600 nm, comptage sur boîtes. Aucune de ces méthodes n'est d'ailleurs entièrement satisfaisante et cette estimation se fait avec une marge d'erreur parfois assez importante.

Cette multiplication cellulaire est quantifiée par le *taux de croissance* (népérien) μ (h) ou vitesse spécifique de croissance. Il est déterminé expérimentalement à partir de la courbe Ln X = f (temps) : le taux de croissance népérien est la pente de la partie linéaire de cette courbe. Les limites de cette partie linéaire déterminent la phase exponentielle de croissance, partie de la courbe la plus intéressante de notre point de vue. Cette phase exponentielle de croissance est située entre autres, après la phase de latence et avant la phase stationnaire.

Bien évidemment, ce sont les taux de croissance les plus importants qui sont les plus intéressants ; dans ces conditions, il faut moins de temps pour obtenir une concentration cellulaire donnée.

Lors de la mise en œuvre d'un procédé biologique la question peut se poser de savoir s'il faut utiliser la cellule entière ou l'enzyme. Lorsque la transformation à réaliser implique non pas une seule mais plusieurs réactions enzymatiques successives l'utilisation de cellules vivantes est préférable. Les cellules vivantes présentent également l'avantage de régénérer le catalyseur enzymatique au fur et à mesure de sa dénaturation. Par contre, les enzymes isolées permettent d'envisager une mise en œuvre simplifiée plus proche de la catalyse chimique.

Le rendement de conversion énergétique est meilleur puisqu'il n'est pas nécessaire d'apporter les aliments indispensables aux cellules vivantes. La purification du produit final est également simplifiée du fait de l'absence des réactions parasites qui accompagnent bien souvent la présence de cellules entières.

21.2.4 Effet de l'environnement sur l'activité enzymatique

Dans une cuve, le biocatalyseur se trouve dispersé dans un milieu de culture dont le constituant principal est l'eau. L'activité du biocatalyseur dépend de façon très marquée et très complexe de la nature de cet environnement liquide.

Les particules de catalyseurs, à savoir les cellules microbiennes, consomment constamment les réactants ou substrats et les transforment en produits, avec dégagement de chaleur. Elles modifient donc elles-mêmes très rapidement la nature de leur environnement. Un des facteurs le plus important dont la variation influence l'activité enzymatique est la concentration en substrat. Aux faibles concentrations en substrat, la formation de produit sera lente parce que l'enzyme rencontrera rarement une molécule de substrat. En présence de plus de molécules de substrat, l'enzyme s'y fixe plus souvent et la vitesse de la réaction sera plus élevée qu'en présence de faibles concentrations en substrat. Ainsi, la vitesse d'une réaction catalysée par une enzyme augmente avec la concentration en substrat. En fin de compte, de nouvelles augmentations de la concentration e substrat n'aboutissant plu à une vitesse de réaction plus grande car toutes les molécules d'enzymes sont liées au substrat et le transforment en produit aussi rapidement que possible. La courbe de la vitesse de réaction en fonction de la concentration en substrat est une hyperbole.

Les activités enzymatiques sont aussi influencées par des variations au pH et de la température. Chaque enzyme travaille plus rapidement à un pH optimal spécifique. Quand le pH et trop éloignée du pH optimal, l'activité diminue et l'enzyme peut être endommagée. De même, les enzymes ont des températures optimales d'activité Si la température dépasse largement l'optimum, l'enzyme sera déstructurée et son activité perdue. Ce phénomène appelé *dénaturation*, peut être provoqué par des pH et des températures extrêmes, ou d'autres facteurs. Les optimums de pH et de température des enzymes d'un MO reflètent souvent le pH et la température de son habitat. Il n'est pas surprenant que des bactéries qui se développent au mieux à de hautes températures aient des enzymes dont l'optimum de température est élevé et la stabilité à la chaleur très grande.

Ainsi, pour maintenir le pH de la culture à son niveau optimal, on doit neutraliser le milieu par adjonction de bases. Le produit microbien dont l'évacuation pose souvent le plus grand problème est la chaleur. Les cuves de réaction doivent assurer une bonne évacuation de la chaleur pour que le milieu réactionnel reste le plus près possible de l'intervalle 20 – 40 °C favorable à la plupart des réactions biologiques. Afin de s'affranchir de cette dernière contrainte une recherche très active est conduite pour mettre en œuvre des *micro-organismes thermophiles* ou des *enzymes stables* à des températures élevées.

21.3 Ingénierie biotechnologique

21.3.1 Notion de procédé biotechnologique

La mise en œuvre de grandes quantités de matières premières et de catalyseur ne s'improvise pas. Il faut commencer par une étude au laboratoire afin de s'assurer de l'obtention réelle du produit d'intérêt. Il faudra ensuite quitter ce laboratoire pour réaliser la production dans des installations industrielles spécialisées. La mise en place de ces installations doit respecter un certain nombre de contraintes techniques, économiques et légales. Un des moyens de faire face à ces contraintes d'un point de vue technique consiste à envisager la production considérée comme mettant en œuvre un « procédé industriel », c'est-à-dire comme étant, à la fois :

- une succession d'étapes de transformations physico-chimiques et biologiques ;
- une opération de catalyse biologique ;
- une succession d'opérations mises en œuvre à différentes échelles, chacune ayant ses objectifs et ses contraintes.

Parmi ces opérations la plus contraignante tant d'un point de vue technique, économique et organisationnel, est l'échelle de la production qui renvoie à un monde sensiblement différent du monde du laboratoire, à savoir au monde industriel.

Les procédés de production biotechnologique sont communément décomposés en 4 étapes d'opérations unitaires.

Fermentation

La fermentation elle-même constitue l'étape de production du composé cible. Elle conduit à l'obtention d'un fluide complexe, appelé *moût*, dont les caractéristiques physiques, chimiques et rhéologiques dépendent des conditions de fermentation (nutriments, bactéries, levures…), de la matière première utilisée (sucre, mélasse ou sous-produits d'industries connexes) et bien sûr de l'acide recherché. Le moût de fermentation est un fluide de viscosité élevée qui contient dans des proportions variables un ou plusieurs sels d'acides organiques (composé cible), des sucres (résiduel ou matière première), des composés minéraux (nutriments) et de particules en suspension (bactéries ou levures de la fermentation).

Clarification

Seconde étape dans le procédé, la clarification consiste à éliminer les particules en suspension (bactéries, levures ou débris de celles-ci) présentes dans le moût. On obtient alors un fluide dont la composition n'évolue plus au cours du temps, et compatible avec les opérations unitaires ultérieures d'extraction et purification. La clarification est communément réalisée par centrifugation ou par filtration membranaire. Dans certains cas, elle est couplée à la fermentation elle-même (bioréacteur à membranes par exemple) afin d'extraire l'acide produit, qui constitue un inhibeur de la fermentation, tout en recyclant la biomasse.

Extraction

L'extraction a pour but de récupérer le composé cible du milieu clarifié. Les opérations les plus couramment utilisées sont la précipitation, l'extraction liquide-liquide, les procédés membranaires, la chromatographie. L'obtention d'un niveau de concentration donné du composé cible peut résulter de l'utilisation de l'une ou l'autre des opérations décrites ci-dessus ou bien nécessiter la mise en œuvre d'opérations spécifiques comme l'évaporation par exemple.

Purification

Le dernier groupe d'opérations unitaires réalise la purification du composé cible et a donc pour but d'éliminer les impuretés résiduelles. Le degré de pureté à atteindre dépend bien entendu de l'utilisation ultérieure du produit. Les principales technologies utilisées pour la purification sont l'estérification, l'échange d'ions sur résines, la cristallisation, l'évaporation, la distillation. La possibilité d'obtenir les spécifications requises peut, selon les cas, résulter de l'utilisation simple ou combinée de ces techniques ou requérir des étapes ultérieures.

21.3.2 Unité de production

Définitions

Tout procédé biotechnologique passe-t-il par la mise en contact d'un substrat plus ou moins complexe avec le biocatalyseur, pendant un temps donné, dans une cuve de taille et de forme appropriées, un *bioréacteur*.

Lorsque la réaction de mise en œuvre fait appel à des MO qui se développent en consommant une partie d'un réactif appelé substrat et en transformant l'autre en divers produits, le réacteur employé est un *fermenteur*. Si cette étape est une réaction biochimique catalysée par des enzymes transformant un substrat en produit, elle est réalisée dans un *réacteur enzymatique*.

Les technologies de construction de ces deux types de réacteurs sont donc différentes; en effet, les fermenteurs nécessitent l'emploi de matériaux résistant à la stérilisation par la chaleur et doivent être absolument étanches. Cette distinction technologique masque, cependant, la similitude des phénomènes mis en jeu dans les réacteurs enzymatiques et les fermenteurs.

Les réacteurs utilisés pour conduire les réactions biologiques se distinguent des équipements traditionnels par le fait qu'ils doivent fonctionner dans des conditions parfaitement stériles. La contamination par des micro-organismes indésirables est en effet une des principales causes des pertes de production.

Comparativement aux réactions chimiques, les bioréactions s'effectuent toujours dans un solvant, l'eau, et les concentrations en substrats et produits, ainsi que les vitesses de réaction, sont faibles. Pour obtenir des productions convenables, il est donc nécessaire de recourir à des volumes réactionnels et des temps de séjour importants ; par exemple en brasserie, la fermentation principale s'effectue dans des cuves pouvant atteindre 600 m^3 et dure de 5 à 10 jours.

■ Types de bioréacteur

Les principaux appareils utilisés pour effectuer des bioréactions sont les cuves mécaniquement agitées, aérées ou non, les colonnes à bulles et les airs lifts et, enfin, les réacteurs à lit fixe ou fluidisé.

□ Cuve mécaniquement agitée (CMA)

Le type de réacteur le plus fréquemment employé se base sur le principe de la *cuve mécaniquement agitée*, de forme cylindrique et avec une hauteur d'une à six fois son diamètre (Figure 21.2). La CMA est choisie lorsque tous les acteurs de la bioréaction (substrats, enzymes, MO) sont dans une phase liquide unique. Sous réserve d'une agitation suffisante pour que la phase liquide soit parfaitement mélangée, le seul phénomène à prendre en compte dans le dimensionnement et la conduite du bioréacteur est la vitesse de la bioréaction.

La CMA est employée pour effectuer des réactions enzymatiques avec des enzymes en solution ou encore des fermentations anaérobies. Dans ce dernier cas, le gaz carbonique produit se désorbe du milieu de culture sous forme de bulles, mais sa concentration en phase liquide, constante et donnée par la loi de Henry, n'intervient pas, en général, dans l'expression de la vitesse de croissance du MO.

La CMA aérée est utilisée pour la production de MO en aérobiose. L'oxygène qui est très peu soluble dans les milieux de fermentation (8 mg/L à 25 °C dans l'eau) est alors le substrat limitant.

La vitesse globale de formation des MO est la résultante du couplage entre leur vitesse propre de croissance et la vitesse de transfert de l'oxygène de la phase gaz dispersée vers le milieu de fermentation. La puissance mécanique consommée sert à la fois à mélanger la phase liquide et à

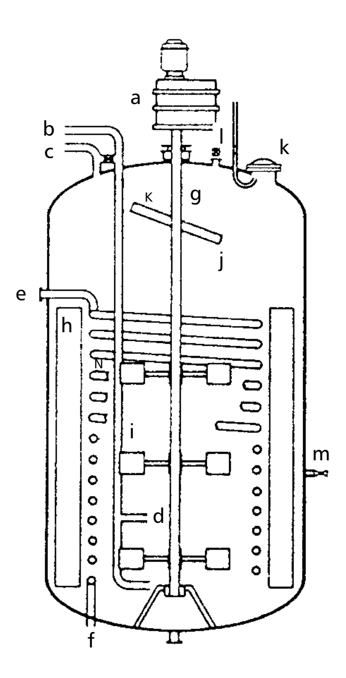


Figure 21.2 – Bioréacteur (fermentateur) à cuve agitée : a) mécanisme moto-réducteur; b) entrée air; c) sortie air; d) distributeur d'air; e) entrée eau de refroidissement; f) sortie eau de refroidissement; g) agitateur; h) baffle (anti-vortex); i) pales; j) dispositif anti-mousse; k) trou d'homme; l) regard avec lumière; m) prise d'échantillon.

générer une aire interfaciale importante entre les bulles de gaz et le milieu de fermentation.

Exécuté en acier inox de très haute qualité, le volume de l'appareil peut varier de quelques décimètres cubes à quelques centaines de mètres cubes. Le grand nombre de configurations possibles différentes entre elles par le mode d'écoulement des fluides, les densités cellulaires utilisées, les modes d'aération, l'état de mobilité des cellules.

☐ Colonne à bulles et réacteur air lift

La *colonne à bulles* est un réacteur également utilisé pour la production de micro-organismes en aérobiose. Les bulles d'air injectées à la base de la colonne apportent l'oxygène aux MO et mélangent la phase liquide au cours de leur mouvement ascendant. △

Les caractéristiques de ce type de réacteur sont très variables. Presque toujours de section circulaire, leur diamètre peut aller de 0,1 m pour les pilotes de laboratoire jusqu'à plus de 5 m pour les unités industrielles ; d'autre part, il n'existe pas de rapport standard entre la hauteur et le diamètre, il est généralement compris entre 1 et 6 [5]. Le gaz est dispersé à la base de la colonne par un distributeur à plaque perforée ou à disque poreux.

Comme pour la CMA aérée, la vitesse globale de formation des MO est la résultante du couplage entre leur vitesse propre de croissance et la vitesse de transfert de l'oxygène de la phase gaz dispersée vers le milieu de fermentation.

Comparativement à la CMA aérée, la colonne à bulles ne comporte pas de pièces en mouvement et ne consomme pas de puissance mécanique d'agitation. La fiabilité est plus grande et son coût en investissement et en fonctionnement plus faible. Par contre, ses performances de transfert d'oxygène sont nettement moins bonnes, car aucun effet mécanique ne vient s'opposer à la coalescence des bulles de gaz, phénomène qui diminue l'aire interfaciale entre les bulles de gaz et le milieu de fermentation. La colonne à bulles est aussi employée lors des fermentations anaérobies, l'agitation pneumatique étant alors réalisée par les bulles de gaz carbonique dégagées *in situ* pendant la fermentation ; on peut citer, à titre d'exemple, les cuves de vinification.

Le *réacteur air lift* est un appareil dérivé de la colonne à bulles et est utilisé pour les seules cultures aérobies. Il comporte soit un tube concentrique interne placé au-dessus du distributeur de gaz (Figure 21.3), soit un tube de recirculation externe. L'addition de ces dispositifs modifie considérablement la circulation de la phase liquide. Le mouvement de la phase liquide est ici induit par la différence entre les masses volumiques apparentes de la dispersion gaz-liquide située dans la partie centrale du réacteur et de la phase liquide située dans l'autre partie.

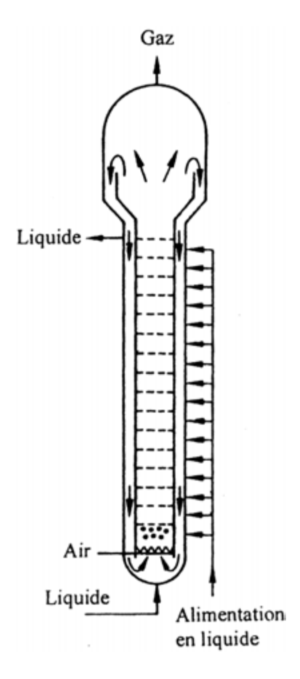


Figure 21.3 – Fermenteur air-lift à circulation d'air interne (*ICI Pressure Cycle Fermenter*).

☐ Réacteur à couche fixe et couche fluidisée

L'usage d'enzymes en solution entraîne leur perte après réaction, puisqu'il est impossible de les extraire du milieu réactionnel. L'immobilisation d'enzymes à la surface ou à l'intérieur d'un support solide est une technique permettant de les séparer facilement du milieu réactionnel liquide et donc de les réutiliser.

Les réacteurs à enzymes immobilisées sont exclusivement des colonnes percolées par le liquide, à couche fixe ou à couche fluidisée de particules solides. En effet, le recours à une cuve mécaniquement agitée est à proscrire, car on peut difficilement dépasser un taux de solide de 10 % dans

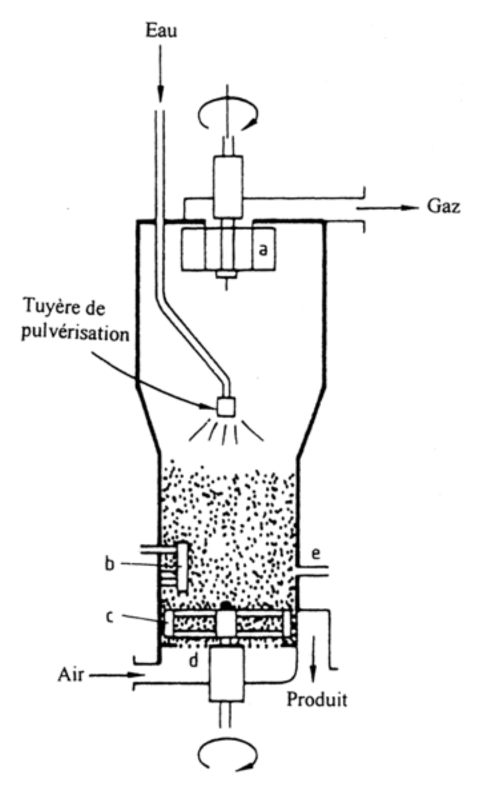


Figure 21.4 – Réacteur à lit fluidisé pour la production d'*Aspergillus sojae*.
a) séparateur ; b) électrode ; c) agitateur ; d) distributeur ; e) éjecteur.

un tel appareil, alors que ce taux est de l'ordre de 60 % dans une colonne garnie de particules solides sphériques. D'autre part, dans une cuve agitée, les chocs de particules solides sur le mobile d'agitation peuvent entraîner leur destruction. La vitesse globale de la réaction enzymatique est ici la résultante du couplage entre la vitesse de transfert du substrat du cœur de la phase liquide à l'interface des particules solides, la vitesse

de diffusion du substrat à l'intérieur des particules et la vitesse intrinsèque de la bioréaction. Ces trois vitesses sont heureusement rarement toutes les trois du même ordre de grandeur.

Le choix entre couche fixe ou couche fluidisée dépend du caractère colmatant des solutions à traiter et de la taille des particules solides. La fluidisation permet de s'affranchir des risques de colmatage, mais les performances de transfert de matière liquide-solide d'une couche fluidisée sont plus limitées que celles d'une couche fixe.

Un *bioréacteur à lit fixe* est constitué d'un tube de section circulaire rempli de particules solides rendues actives par fixation de MO ou d'enzymes et dont les extrémités sont fermées par des grilles ou des plaques perforées et permettant la percolation d'une phase liquide, mais empêchant tout mouvement de la phase solide dispersée. Si les particules sont de forme sphérique, la fraction de réacteur occupée par la phase solide est de l'ordre de 0,6, celle occupée par la phase liquide étant alors 0,4 [5].

Un *bioréacteur à lit fluidisé* est aussi constitué d'un tube de section circulaire rempli de particules solides actives, mais forcement placé verticalement et dont seule l'extrémité inférieure est fermée par une grille ou une plaque perforée (Figure 21.4).

■ Choix du bioréacteur

Le choix du type de bioréacteur à utiliser dépend du nombre de phases à mettre en présence pour effectuer la bioréaction : une seule phase liquide ou une phase gaz dispersée dans une phase liquide (cas de cultures aérobies) ou encore une phase solide dispersée dans une phase liquide (cas, par exemple, d'enzymes immobilisées). Il convient de remarquer que les MO ayant une taille inférieure à 20 μm et une masse volumique très proche de celle des milieux de culture, on assimile les suspensions de MO dans les milieux de culture à une phase liquide pseudohomogène. Bien sûr cette hypothèse n'est plus valable si les MO tendent à s'agglomérer pour former des flocs (levures) ou des pelotes (champignons filamentaux).

Le choix du type de bioréacteur effectué, son dimensionnement et son mode de conduite reposent sur la connaissance des vitesses des réactions biochimiques ou biologiques et de leur couplage avec les vitesses de transfert de substrats, lorsque ceux-ci se trouvent dans une autre phase.

Le choix du matériau incombe à l'utilisateur final qui peut en référer aux aciéristes pour la validation de la nuance retenue. Toutes les parties en contact avec le produit sont en acier inox massif.

D'une manière générale, l'emploi des aciers austénitiques est systématique. Les nuances utilisées sont les aciers inoxydables 304 L et 316 L pour les tôles soumises à pression. Le choix des nuances tient essentiellement à leur tenue à la corrosion par les chlorures (Cl^-):

– parfois le type 304 L, qui n'a pas de propriétés de tenue à la corrosion particulière, est suffisant et est utilisé pour tous les éléments constitutifs du fermenteur ;
– la configuration la plus courante est la suivante : toutes les parties en contact avec le produit sont du type 316 L ; la double enveloppe et les attachements extérieurs sont du type 304 L ;
– il existe des fermentations pour lesquels le type 316 L s'avère insuffisant en regard de la concentration en chlorures ; les nuances adéquates ne sont plus alors des aciers austénitiques mais des austéno-ferritiques, autrement appelés Duplex.

Signalons l'emploi systématique d'un matériau non revêtu, qui ne risque pas de polluer le milieu réactionnel : pas d'acier en carbone peint, pas d'acier inox vitrifié qui résiste mal aux chocs thermiques importants et fréquents.

L'étanchéité peut être obtenue :

– à l'aide d'une garniture mécanique simple munie d'une bride de stérilisation : l'étanchéité est réalisée par le contact de deux surfaces dures à faible coefficient de frottement (céramique, carbure de silicium…) ;
– grâce à une garniture mécanique double (deux garnitures simples réunies dans un boîtier), le système améliore encore la sécurité mais cela n'est pas justifié dans tous les cas, compte tenu des nombreuses pièces en jeu et du système de stérilisation.

■ Stérilisation

Pour réaliser la culture des cellules ou des MO choisis, et seulement la culture de ceux-ci, il faut avant d'introduire l'inoculum, stériliser complètement le bioréacteur. Le but de cette stérilisation est d'éviter au cours

de la réaction, le développement des MO étrangers qui, apportés par l'air ou la matière première, auraient tendance à « concurrencer » l'action du MO qui est à la base de la réaction recherchée. Dans le cas de petits appareils (de 2 à 10 litres en général), on prépare la cuve, puis on stérilise cette dernière dans un autoclave à 120 °C. Ces petits fermenteurs sont donc souvent appelés « autoclavables ». À l'inverse, dès les tailles supérieures (> à 20 litres), les réacteurs sont stérilisés sur place, avant culture, par circulation vapeur (stérilisation thermique par la vapeur à 3-5 bars) et par filtration ; ils sont dits « stérilisables in situ ». Certaines unités sophistiquées sont dotées de séquences automatiques de stérilisation. Tous les substrats et le milieu de culture subissent le même sort, soit directement dans le fermenteur, soit dans des récipients spéciaux, d'où ils sont alors transférés aseptiquement vers le fermenteur. Ensuite, on ensemence le fermenteur en transférant, au moyen d'une autre conduite stérile, une culture de la souche qui a été préparée dans un petit fermenteur spécial.

Les stérilisations par agents chimiques sont peu utilisées. La stérilisation par filtration est plus adaptée pour l'air ou le gaz de fermentation et les solutions de composés thermolabiles tels que vitamines et enzymes ou encore les liquides peu chargés comme l'eau des milieux de culture. Cette filtration ne permet pas d'éliminer les particules virales et les bactériophages, qui peuvent être préjudiciables aux cultures cellulaires et microbiennes. Il est d'usage d'utiliser des filtres dont les pores sont calibrés à 0,2 µm pour assurer une stérilité microbienne des fluides.

■ Agitation

Le milieu réactionnel doit être convenablement agité afin que les micro-organismes trouvent facilement les substances nutritives et les matières premières à transformer.

L'environnement idéal, pour le biocatalyseur, doit être assuré dans l'ensemble du volume réactionnel. Les bioréacteurs doivent donc être conçus de façon à éviter les zones mortes avec phénomènes indésirables, comme une masse microbienne attachée aux parois, par exemple, ou bien l'apparition de mousse au-dessus du niveau liquide. Le volume réactionnel doit donc rester homogène, ce qui implique un brasage efficace.

L'homogénéisation des constituants est indispensable pour plusieurs raisons :

– les MO évoluent dans un substrat composé de nombreux éléments (source de carbone, oligoéléments, oxygène…). Lors de la fermentation, pour une croissance et une production optimale, quel que soit l'endroit, il ne faut être à aucun moment en défaut d'un élément ; les MO sont sensibles aux concentrations critiques en substrats qui modifient leur métabolisme. Cela impose une concentration de chaque constituant homogène dans tout le milieu ;
– les réactions métaboliques génèrent des sous-produits (CO_2, éthanol, acides organiques…) et de l'énergie thermique et modifient le pH de la solution. Ces trois manifestations doivent être « régulées » afin d'éviter toute concentration abusive, ce qui exige une homogénéisation parfaite et constante du milieu ;
– si une stérilisation en place est effectuée, l'homogénéisation du milieu est également prépondérante, pour éviter toute zone morte et pour réduire le temps global de la stérilisation (chauffage-stérilisation-refroidissement) par accroissement du transfert thermique.

Le problème est d'assurer une bonne agitation du milieu dont le comportement hydrodynamique (la rhéologie) est beaucoup plus complexe que celui des liquides usuels, sans léser les MO qui s'y développent et en assurant continuellement une composition nutritive optimale du moût.

L'opération de mélange est une étape particulièrement importante dans la conception d'un bioréacteur ; jusqu'à 250 m3 environ on utilise un axe d'agitation, au-delà, l'agitation est assurée par l'air stérile. Elle gouverne les transferts de matière, de chaleur et de quantité de mouvement. En contrepartie, la turbulence engendrée risque d'entraîner la destruction des MO, ces dommages étant regroupé sous le terme générique de *stress hydrodynamique*. Dans un fermenteur à cuve agitée mécaniquement, il résulte des actions conjuguées des mobiles d'agitation (rotation, cisaillement), de la présence d'interface gaz-liquide (bulles), des variations de pression (derrière les pales des mobiles, aux abords des bulles), des collisions avec les mobiles ou les parois, etc.

Les *mobiles* les mieux adaptés à la dispersion du gaz et à la dissipation d'énergie sont les turbines à pales radiales sur disque du type *Rushton*,

par exemple. Ces mobiles aspirent le liquide axialement pour le refouler radialement, le changement de direction dissipant une forte énergie. Les pales, le plus souvent « droites », créent de fortes turbulences. De plus, relativement étroites, elles génèrent de grandes vitesses de fluide et un fort cisaillement. Enfin, le disque agit comme un « écran » évitant toute échappée de gaz ou le dirigeant vers les pales, dans la zone de dépression.

On doit souvent adjoindre un système de refroidissement, beaucoup de réactions par fermentation entraînant un dégagement de chaleur, la température devant être réglée avec précision, et surtout compatible avec la vie des MO. Ce système de refroidissement est de préférence extérieur au réacteur proprement dit. Mais il existe des systèmes de refroidissement, en général complétés par des agitateurs, qui sont intérieurs au fermenteur.

■ Aération et demande en oxygène

En *culture aérobie*, l'O_2 est l'accepteur final des électrons. Il provient de l'O_2 de l'air ou des substrats carbonés. Selon la nature du substrat et son degré de saturation en oxygène, la demande en O_2 pour satisfaire les besoins des cultures sera variable.

En *production de biomasse*, la quantité d'O_2 nécessaire pour l'obtention d'un gramme de biomasse est obtenue par différence entre la quantité d'O_2 nécessaire pour la combustion totale du substrat nécessaire à la production de cette quantité de biomasse et la quantité d'oxygène nécessaire pour la combustion totale d'un gramme de biomasse.

En *fermentation industrielle*, l'oxygène provient principalement de l'air qui traverse le réacteur. Il peut être enrichi en oxygène si cela s'avère rentable ou bien en gaz carbonique pour certaines fermentations comme la production de pénicilline.

La solubilité de l'oxygène dans le milieu liquide est si faible que le stock d'oxygène dissous serait épuisé en quelques minutes par une culture active, si on ne réalimentait pas le milieu en l'aérant de façon efficace. L'on sait que l'oxygénation d'un liquide est limitée en règle générale par la vitesse de transfert des molécules d'oxygène, entre les bulles de gaz insufflé et le milieu liquide. Cette vitesse de transfert peut être améliorée si l'on assure une bonne dispersion des bulles, c'est-à-dire une grande surface d'échange entre l'air et le liquide. La conception du bioréacteur doit donc

permettre de créer un très grand nombre de très petites bulles, au moyen d'une buse, d'un tuyau perforé disposé en anneau circulaire, ou d'un disque perforé. Dans les très grands appareils, on améliore la circulation à l'intérieur du fermenteur, au moyen d'un tube à recirculation.

Si l'oxygène n'est pas transféré au milieu liquide, à la vitesse à laquelle il est consommé par les microbes, le milieu réactionnel s'appauvrira rapidement en oxygène dissous, ce qui entraînera une baisse de l'activité biologique. Si la concentration en oxygène dissous tombe à un niveau inférieur à un certain seuil critique, le métabolisme peut être dévié sur une voie anaérobie indésirable et une perte de rendement en sera la conséquence.

Le dégagement des bulles qui se fait à la surface du liquide donne souvent lieu à des problèmes sérieux de formation de *mousse* qui risque de faire déborder le fermenteur et de contaminer l'environnement. Inévitable (5 à 6 cm sont toujours présents à la surface du milieu d'un fermenteur de production), la mousse résulte de la composition en protéines du milieu et apparaît lors de la phase de ralentissement puis la phase stationnaire par début de lyse cellulaire. La nature des mousses est très différente selon les cultures mais aussi au cours du temps.

La mousse peut être combattue par adjonction de surfactants (silicones, huiles animales) ou par un casse-mousse mécanique. Il est crucial de définir un antimousse adapté capable d'assurer un effet choc immédiat et un effet rémanent à coût minimal. La nature de l'antimousse n'est pas sans effet sur le transfert gazeux, l'extraction et la purification des produits (elles favorisent la coalescence et font donc diminuer la concentration en O_2 dissous).

21.3.3 Extraction - purification

■ Généralités

De la mise en œuvre de tous les procédés biotechnologiques résulte un mélange complexe qui contient, entre autres, la substance recherchée. La récupération et l'extraction des produits est une phase d'importance capitale et bien souvent délicate du fait de la grande dilution du milieu.

Pour isoler cette substance, il convient, finalement, de l'extraire par différents moyens mécaniques ou chimiques. Cette extraction est indissociable de la biotechnologie, dont elle constitue toujours l'étape finale. La

récupération à partir de liquides fait largement appel à la séparation solide-liquide à l'aide de filtres sous vide ou sous pression ou à l'aide des centrifugeuses. Dans le cas de produits à haute valeur ajoutée on utilise l'extraction par solvant, l'adsorption sur matériau solide, la chromatographie, la lyophilisation et la séparation par membrane semi-perméable. Compte tenu de la sensibilité de beaucoup de produits biologique à l'égard de la température et de l'environnement chimique (pH), les procédés thermiques (distillation et évaporation) sont souvent inadaptés.

La figure 21.5 schématise plusieurs possibilités de récupérer les produits après une fermentation. Si le produit fabriqué est extracellulaire, c'est-à-

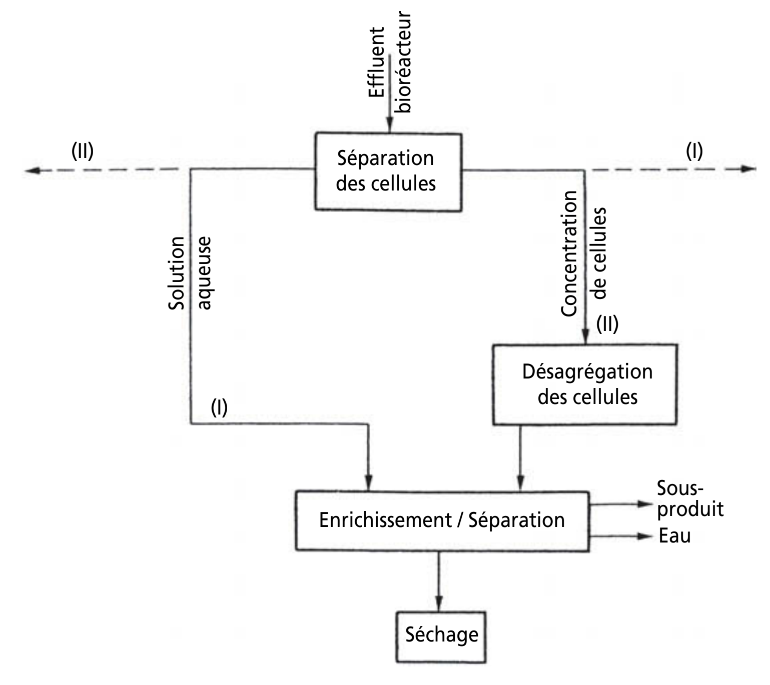


Figure 21.5 – Récupération des produits après fermentation. I) le produit est dégagé dans le bouillon de fermentation ; II) le produit est renfermé dans les cellules.

dire s'il est dégagé par la cellule dans son environnement (alcool éthylique, par exemple), on peut le récupérer par filtration, décantation ou centrifugation, Mais beaucoup de composés de très haute valeur restent enfermés à l'intérieur des cellules microbiennes dont ils doivent être extraits. Le concentrat de cellules doit alors subir un traitement destiné à désagréger ces dernières. Cette opération s'avère souvent coûteuse et difficile à cause de la résistance mécanique considérable des micro-organismes. Les moyens mécaniques qui conviennent sont, entre autres, le broyage dans un moulin à boulet spécial, l'homogénéisation par décompression violente, et les ultrasons. Dans certains cas, on a recours à une désagrégation chimique ou biochimique ou cours de laquelle la paroi des organismes est dissoute par attaque chimique ou au moyen d'une enzyme digestive (lysozyme, par exemple), ce qui libère le contenu de la cellule.

L'ultime opération consiste à isoler la substance voulue, du mélange liquide et aqueux, parfois très complexe dans lequel elle se trouve. On recourt autant que possible aux procédés traditionnels tels que la distillation, l'évaporation sous vide, l'extraction liquide-liquide, et la cristallisation.

■ Opérations de purification

□ Précipitation

Cette opération s'effectue en deux étapes. Le fluide contenant le composé cible est d'abord précipité par ajout d'un composant chimique. La réaction suivante illustre la précipitation du lactate de Ca par de l'acide sulfurique :

$$(\text{Lactate})_2\text{Ca} + H_2SO_4 \Longleftrightarrow 2\ \text{Lactique} + Ca_2SO_4 \downarrow$$

Les impuretés précipitées sont ensuite éliminées, classiquement par filtration. La précipitation présente l'avantage d'obtenir l'acide directement sous sa forme conjuguée sans avoir recours à une opération ultérieure de conversion. En revanche, les quantités d'effluents générés sont en général élevées et ces effluents sont en outre très chargés en sels minéraux.

Le problème majeur posé par la précipitation réside dans son fort impact sur l'environnement. Pourtant, elle demeure encore largement utilisée dans les procédés de production des acides organiques à partir de filtration, de par son antériorité et sa simplicité technologique.

☐ Extraction liquide-liquide (L-L)

Le principe général de l'extraction L-L repose sur la mise en contact du jus de fermentation clarifié, qui constitue alors la phase aqueuse, avec une phase organique dans laquelle la solubilité de l'acide à extraire est plus élevée. Une étape de réextraction est ensuite nécessaire afin de récupérer le produit contenu dans la phase organique. Dans l'extraction L-L classique, la phase organique est habituellement dispersée, sous forme de gouttelettes, dans la phase aqueuse. Cette dispersion permet d'augmenter l'aire interfaciale, qui constitue la surface d'échange. Dès lors que le solvant d'extraction est choisi pour permettre un transfert sélectif de l'espèce cible, l'extraction L-L permet d'obtenir un acide avec un degré de pureté relativement élevé. En revanche, cette technique génère une quantité importante d'effluents chimiques, constitués par les diverses phases (organiques et aqueuse) mises en jeu.

Il existe diverses variantes de mise en œuvre de l'extraction L-L : extraction réactive, extraction triphasique, extraction par membrane liquide, extraction par fluide supercritique par exemple. Elles sont cependant encore très peu utilisées à l'échelle industrielle dans le domaine de la production d'acides organiques.

☐ Technologies membranaires

Ces technologies ont la caractéristique commune d'utiliser une membrane, qui constitue une barrière physique permettant le transfert sélectif des différentes espèces contenues dans un fluide. Ce transfert est obtenu en utilisant diverses forces agissantes, gradient de pression (opérations de filtration par membrane) ou gradient de potentiel électrique (électrodialyse) par exemple.

Les principales opérations de filtration par membrane sont la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF) et la nanofiltration. Elles permettent, grâce à la mise en œuvre de membranes poreuses de tailles de pores différentes, de traiter des fluides en éliminant des espèces de taille variable, particules en suspension, macromolécules, sels organiques et minéraux. Les opérations de filtration par membranes sont très présentes dans les procédés de production d'acides organiques. Au stade de la clarification tout d'abord, la MF et l'UF permettent d'obtenir des taux de rétention

en particules solides de 100 %, c'est-à-dire un jus de fermentation parfaitement clarifié. De plus, lorsque l'UF est choisie, la clarification s'accompagne de l'élimination de certains composés macromoléculaires, ce qui permet de réduire les étapes de purification requises en aval. Dans certains cas, cette filtration est couplée à la fermentation elle-même : c'est le concept du *bioréacteur à membrane* (Figure 21.6). Un des avantages des opérations de filtration par membrane tient à leur caractère modulaire, qui permet d'adapter dans une certaine mesure le dimensionnement aux besoins de production. De plus, elle a un double impact sur la réduction des rejets à l'environnement par rapport aux techniques d'extraction L-L ou de précipitation. En effet, la séparation des composés du fluide est une séparation physique ne requérant l'ajout d'aucun composé extérieur. De surcroît, outre le flux contenant l'espèce cible, les différents flux sortants de ce type d'opération peuvent bien souvent être recyclés à des étapes antérieures du procédé, allégeant ainsi la charge polluante.

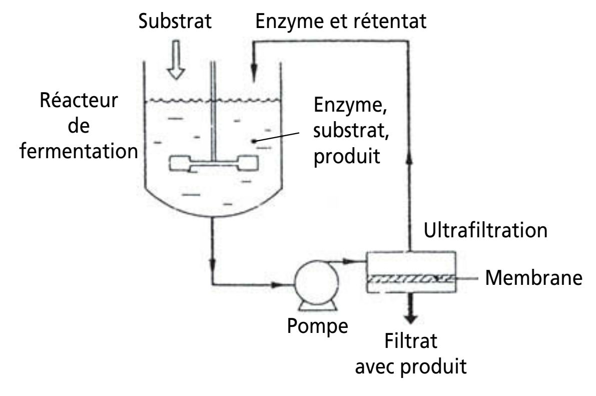


Figure 21.6 – Réacteur enzymatique à membrane ; couplage fermentation-ultrafiltration.

☐ Chromatographie

La chromatographie est très souvent utilisée dans les procédés de production d'acides organiques au niveau des étapes d'extraction et de purification.

Étant donné le caractère anionique du composé cible (sel d'acide) en entrée du pôle d'extraction, la chromatographie en tant qu'étape d'extraction est généralement réalisée avec des résines échangeuses d'anions, le plus souvent disposées en lit fixe. L'extraction se déroule alors en deux étapes. Dans une première phase, on fait percoler le milieu de fermentation à travers le lit de résine, sur laquelle s'adsorbe le composé cible. Le fluide récupéré en sortie de colonne, débarrassé de l'acide, constitue donc un effluent. Lors d'une seconde phase, le milieu de fermentation est remplacé par un éluant dont le passage à travers le lit permet de déplacer l'équilibre afin de récupérer le sel d'acide dans la phase éluante. La purification en aval a pour fonction de séparer le composé cible de l'éluant.

La chromatographie est également utilisée en tant qu'opération de purification. Le fonctionnement est alors différent. En effet, dans cette configuration, les impuretés sont adsorbées sur le garnissage de la colonne et on récupère en sortie de colonne le composé cible purifié. Une phase de régénération est nécessaire pour restaurer la capacité d'adsorption du garnissage. Le système le plus utilisé met en œuvre des lits fixes de résines échangeuses d'ions car les impuretés à éliminer sont dans la plupart des cas des résidus minéraux encore présents en fin de chaîne de production.

Les avantages de cette technologie sont essentiellement liés au caractère très sélectif du matériau d'adsorption vis-à-vis du composé à adsorber. Celui-ci est plus important que celui obtenu avec les méthodes concurrentes, même pour des solutions peu concentrées en composé cible. En revanche, la capacité d'adsorption est en général faible et les facteurs hydrodynamiques ont une grande influence sur le transfert de matière (temps de séjour dans la colonne, dispersion, compressibilité du matériau). De plus, la mise en œuvre de la chromatographie à l'échelle industrielle pose des problèmes d'ordre économique, de par le caractère typiquement discontinu de cette opération, d'ordre technologique pour la chromatographie d'extraction de par la phase d'élution qui provoque une dilution du composé cible, et enfin d'ordre environnemental, de par la grande quantité d'effluent généré lors de la phase d'élution en chromatographie d'extraction et lors de la phase de régénération en chromatographie de purification.

☐ Estérification

Ce type de purification est basé sur la réaction chimique de transformation de l'acide organique en un ester par addition d'un alcool. Cette réaction, équilibrée, est la suivante :

$$RCOOH + R'OH \Leftrightarrow RCOOR' \text{ (ester)} + H_2O$$

L'ester obtenu peut être utilisé tel que comme intermédiaire réactionnel dans l'industrie des polymères. On peut également, par la réaction inverse, hydrolyser l'ester obtenu pour récupérer l'acide et l'alcool correspondants, dont la séparation peut ensuite être réalisée par distillation. L'avantage majeur de l'estérification est qu'elle permet d'obtenir un acide organique (ou un de ses dérivées chimiques) hautement purifié et donc utilisable dans l'industrie des polymères biodégradables.

Dans la pratique, la technologie usuelle pour réaliser ce type de purification est la distillation réactive. Celle-ci permet de réaliser la réaction et la séparation des produits obtenus en une seule et même étape. Les facteurs limitants sont liés à la réaction d'estérification elle-même, dont la cinétique est lente. De plus cette réaction est réversible et tend vers un état d'équilibre, le rendement en ester est de 66 %. Pour augmenter ce rendement, certaines études ont montré l'intérêt d'utiliser des catalyseurs hétérogènes. La pervaporation a été également envisagée pour déplacer l'équilibre en faveur de la formation de l'ester en éliminant progressivement l'eau produite par la réaction d'estérification.

■ Enzymes immobilisés

Les enzymes étant solubles dans l'eau et très fragiles, leur purification après usage ne peut généralement être envisagée favorablement, surtout à l'échelle industrielle. Pour différentes raisons, y compris la valeur commerciale élevée des enzymes, on s'est efforcé de mettre au point des méthodes permettant leur réutilisation une fois la réaction enzymatique achevée. La méthode qui a donné naissance aux plus grands développements consiste à rendre l'enzyme insoluble par un traitement physique ou chimique convenable, suffisamment doux et sélectif pour éviter une perte trop importante d'activité biologique. L'enzyme ainsi insolubilisé (ou immobilisé) peut catalyser, en milieu hétérogène cette fois, les réactions susceptibles de l'être en phase homogène par l'enzyme soluble initial.

Le dérivé insoluble est ensuite récupéré par filtration, sédimentation ou centrifugation et peut servir à nouveau.

La technique de l'immobilisation a considérablement amélioré la disponibilité des biocatalyseurs. L'immobilisation facilite les étapes longues et coûteuses de l'extraction-purification et améliore la stabilité et la durée de vie des biocatalyseurs. Initialement mise au point pour les enzymes, cette technique est maintenant très utilisée pour les cellules et les micro-organismes.

Les méthodes générales d'immobilisation : l'adsorption, la microencapsulation, l'inclusion, la réticulation et la fixation chimique sur un support insoluble, opèrent toute en milieu aqueux tamponné.

Pour l'adsorption, le support peut être un solide adsorbant d'origine animale (alumine, argile, verre, métal) ou organique (collagène, cellulose, résines échangeuses d'ions). Les souches peuvent être aussi incluses dans le réseau d'un gel synthétique (polyacrylamide, polyuréthane) ou de nature biologique (polysaccharides, extraits d'algues). La matrice de polymère laisse passer les molécules de substrat et les produits de réaction, mais retient les molécules d'enzymes ou les MO beaucoup plus gros.

La technique de l'immobilisation a considérablement amélioré la disponibilité des biocatalyseurs. L'immobilisation facilite les étapes longues et coûteuses de l'extraction-purification et améliore la stabilité et la durée de vie des biocatalyseurs. Initialement mise au point pour les enzymes, cette technique est maintenant très utilisée pour les cellules et les micro-organismes. Le support peut être un solide adsorbant d'origine animale (alumine, argile, verre, métal) ou organique (collagène, cellulose, résines échangeuses d'ions). Les souches peuvent être aussi incluses dans le réseau d'un gel synthétique (polyacrylamide, polyuréthane) ou de nature biologique (polysaccharides, extraits d'algues). La matrice de polymère laisse passer les molécules de substrat et les produits de réaction, mais retient les molécules d'enzymes ou les MO beaucoup plus gros.

21.3.4 Modes d'opération

En règle générale, l'exploitation des bioréacteurs se fait en mode discontinu, c'est-à-dire par cycles successifs et renouvellement de la biomasse entre chaque cycle. Un des grands désavantages de la technique discontinue réside dans le fait que l'on perd, après chaque cycle, la masse de

biocatalyseur, dont la formation a consommé des matières premières nutritives précieuses et a bloqué un réacteur coûteux pendant un certain temps. À chaque renouvellement de la biomasse, l'ensemencement en cellules actives est faible. Pendant le temps nécessaire au redéveloppement de la masse cellulaire maximale, le réacteur ne fonctionne qu'avec une activité réduite, par rapport à sa productivité finale, puisque la vitesse de production est proportionnelle à la masse de biocatalyseur présente.

Cet inconvénient peut être parfois comblé en travaillant en régime continu. Dans ce cas, la population cellulaire maximale se maintient en permanence dans le réacteur et assure à ce dernier une productivité maximale constante.

Le pilotage des bioréacteurs est le plus possible automatisé à partir de programmes préétablis faisant appel à la mesure en continu de différents paramètres : agitation, température, pH, pO_2, pCO_2, potentiel d'oxydo-réduction, teneur en glucose, etc.

Puisque la productivité u réacteur augmente avec la concentration du catalyseur, un bioréacteur type CAM devrait en principe atteindre une productivité plus importante s'il était exploité en régime continu. Les fermentations produisant leur propre biocatalyseur, il serait même possible d'augmenter la vitesse de production d'un fermenteur au-delà de la limite atteignable en régime continu, en séparant les cellules vivantes des produits. Pour l'instant, l'application à grande échelle de ce principe se limite à la purification biologique des eaux. Les bassins d'aération jouent en fait le rôle de gigantesques fermenteurs continus. Le biocatalyseur, qui se trouve dans les boues, est décanté dans un autre bassin et en partie recyclé. Une autre méthode, qui fait aussi l'objet de recherches importantes, consiste à effectuer la réaction dans une colonne à garnissage, à lit fixe ou à lit fluidisé et à fixer le biocatalyseur sur les particules solides.

Une concentration trop élevée d'un substrat, en début du cycle, peut conduire à une inhibition du processus. Il faut alors ajouter ce produit au fur et à mesure qu'il est consommé (technique *fed-batch*).

21.3.5 Contrôles et mesures

■ Contrôles

Leur mise en place est nécessaire pour arriver à connaître et à maîtriser

l'ensemble des opérations réalisées, la qualité des produits et celle de l'ambiance de production.

Le but des contrôles est :

– d'assurer la qualité de la production à tous les niveaux et de vérifier que les critères fixés par les cahiers des charges de production, le plan d'assurance qualité et les textes officiels sont bien respectés ;
– de connaître le comportement des cultures et de vérifier l'efficacité des protocoles mis en place en recherche-développement ;
– de répondre à l'apparition des accidents de fabrication en recherchant les causes et en vérifiant la bonne adaptation des actions correctives mises en place.

Il convient de réfléchir à la manière d'atteindre ces objectifs et de les corréler à la pratique et aux besoins de l'entreprise. Le plan de contrôle qui en découle est habituellement le fruit d'une réflexion commune.

Les niveaux de contrôle que l'on peut identifier sont les suivants :

– les *matières premières* : il s'agit de vérifier que leur qualité correspond bien aux cahiers des charges établis. Les contrôles à appliquer sont des contrôles d'amont, préventifs, à partir des résultats desquels il sera possible d'intervenir technologiquement pour palier à un défaut de qualité ;
– les *produits finis* ou *en cours d'élaboration* ; ils vont servir à la traçabilité du produit, à la surveillance des points critiques et à vérifier l'efficacité des opérations de transformation ;
– l'*ambiance* : elle constitue l'environnement potentiellement contaminant (personnel, air, locaux) et nécessite des techniques particulières de prélèvement ;
– les *ferments*, pour lesquels on peut contrôler l'identité.

■ Mesures

Les bioréacteurs sont généralement munis d'une série de sondes pour le contrôle et le réglage automatiques de l'environnement des cellules.

Les mesures courantes effectuées sont les suivantes : vitesse d'agitation ; aération (volume d'air injecté dans le réacteur par unité de temps) ; température ; pH ; redox ; pression ; détection de mousse ; O_2 dissous ;

CO_2 dissous ; O_2 et CO_2 dans la phase gazeuse en sortie du fermenteur ; masse ; analyse des gaz et métabolites gazeux (spectromètre de masse).

Des mesures plus spécifiques peuvent être rencontrées :

– évaluation de la biomasse par turbidimètre (l'opacité des fluides sortant du réacteur), densité optique ou impédancemètre ;
– boucle de filtration avec analyse HLPC (chromato-liquide haute pression) en ligne de glucose, acides organiques, etc. ;
– analyseurs d'ions et de métabolites automatiques ;
– méthane hydrogène (méthanisation), hydrogène sulfuré, COV (composés organiques volatils), composés aminés.

21.4 Applications industrielles

21.4.1 Généralités

Les applications de la biotechnologie sont très diverses et leurs avantages sont tellement évidents que les industries les intègrent actuellement dans leur processus de production d'une manière ou d'une autre. Voici quelques-uns des secteurs ayant implanté des procédés biotechnologiques dans leur production.

Si l'on examine une application plus industrielle, on peut définir les domaines de la biotechnologie par rapport aux produits obtenus :

– production de biomasse microbienne pour l'alimentation animale ;
– production microbienne de substances chimiques telles que l'acide citrique, l'acide glutaminique, les acides aminés, etc. ;
– production enzymatique de substances chimiques spéciales, par exemple certains isomères optiques, etc. ;
– production microbienne ou enzymatique d'antibiotiques et de vitamines ;
– production à grande échelle de substances chimiques auparavant produites à partir du pétrole, notamment l'éthanol, le butanol, l'acétone, l'acide acétique, etc. ;
– production, à partir de cellules animales ou végétales ou de microorganismes génétiquement modifiés, d'antigènes, d'anticorps, d'agents

thérapeutiques et de diagnostics auparavant fabriqués à partir d'organismes supérieurs ;

– production pour l'agriculture et l'élevage. Cette méthode, qui suppose l'amélioration des espèces de plantes et d'animaux via le génie génétique, est beaucoup plus rapide et efficace que celles utilisés jusqu'à présent (boutures ou sélection et croisement d'espèces) ;
– produits pour l'industrie alimentaire, par exemple : enzymes, adjuvants alimentaires et, surtout, meilleure connaissance des procédés de fermentation utilisés depuis toujours et possibilité de mieux sélectionner les MO et même de les améliorer génétiquement ;
– technologies plus propres ou moins polluantes. L'obtention d'une technologie ne comportant pas de risques pour l'environnement (ou des risques minimums) comme résultat de l'application des différents domaines de la biotechnologie peut également être considérée comme le fruit de la biotechnologie et être appliquée à différents secteurs industriels.

Plus de deux mille enzymes ont été découvertes mais un tiers nécessite des cofacteurs ce qui limite leur emploi ; le tableau 21.1 ci-contre donne les principales enzymes d'intérêt industriel.

21.4.2 Exemples d'application

■ Industrie chimique

Le procédé classique de fabrication de certains polyesters comporte une réaction catalysée par du titane ou de l'étain à haute température (200 °C) et utilise des solvants et des acides inorganiques. *Baxenden Chemicals* (Grande-Bretagne) a mis au point un bioprocédé qui utilise une enzyme, la lipase, tirée de la levure *Candida antarctica* pour catalyser la réaction de polymérisation à une température beaucoup moins élevée (60 °C). Le gène de la lipase a été transféré dans une souche industrielle génétiquement modifiée *E.coli* afin de réduire le coût de production de l'enzyme. Comparé au procédé classique, le procédé de polymérisation catalysé par l'enzyme élimine l'utilisation de solvants organiques et d'acides inorganiques et permet d'économiser environ 2 000 MW chaque année lorsqu'il est utilisé à l'échelle industrielle. Le bioprocédé permet de produire des polymères à chaînes plus uniformes, dont le

Tableau 21.1 - Principaux enzymes d'intérêt industriel [4].

Aminoacide acylases	Dédoublement (*) des aminoacides synthétiques.
Amylases	Saccharification des amidons.
Cellulases	Production de glucose à partir de cellulose.
Collagénase	Dissolution du collagène.
Estérases	Dédoublement (*) d'acides et d'alcools par hydrolyse des esters.
Glucoamylase	Production de glucose à partir de matières amylacées d'origine céréalière.
Fructose-glucose isomérase	Fabrication de glucose et de fructose à partir de saccharose.
Invertase (saccharase)	Fabrication de glucose et de fructose à partir de saccharose.
Lactase (β-galactosidase)	Hydrolyse du lactose (ind. laitière).
Lipases	Hydrolyse des corps gras. Dédoublement (*) d'acides et d'alcools par saponification des esters.
Pectinases	Hydrolyse et dissolution de la pectine (clarification des vins et jus de fruits).
Péniciline acylase	Synthèse de la péniciline.
Protéases	Additifs dans les détergents. Attendrissement des viandes. Fabrication du cuir.

(*) Séparation des deux formes optiquement actives d'un mélange racémique.

point de fusion se situe dans une fourchette plus étroite que celle du polyester classique, ce qui lui confère une plus grande valeur comme adhésif fusible à chaud. Le bioprocédé enzymatique présente donc des avantages à la fois environnementaux et économiques.

Cargill Dow LLC (États-Unis) a mis au point l'acide polylactide (PLA), un biopolymère dont la fabrication fait appel à des procédés (issus de la biotechnologie) non seulement économes en énergie et en matières premières, mais qui utilisent également comme matière de base une ressource agricole renouvelable, le maïs. Le PLA est non seulement recyclable, mais il est aussi biodégradable et peu être composté. Il peut remplacer certains plastiques comme le Nylon, le PET, le polyester et le polystyrène dans plusieurs applications et l'analyse de son cycle de vie a montré qu'il permet de réduire de 20 à 50 % la quantité d'énergie fossile utilisée pour ces applications ; son coût reflète les faibles coûts d'énergie et de matières premières inhérents à sa fabrication. À moyen terme, les progrès de la biotechnologie permettront de produire du PLA à partir de la cellulose contenue dans les sous-produits agricoles et forestiers. De cette façon, le plastique piégera le carbone prélevé dans l'air par les plantes et les arbres, d'où une réduction nette des émissions.

Mitsubishi Rayon (Japon) produit de l'acrylamide, substance chimique utilisée dans la production de polymères acryliques. Le procédé chimique classique de production de l'acrylamide à partir d'acrylonitrile se fait à haute température à l'aide d'un catalyseur à base de cuivre ou d'acide sulfurique. Mitsubishi Rayon a mis au point un bioprocédé qui utilise une enzyme existant à l'état naturel, la nitrile hydrataze, pour catalyser la conversion de l'acrylonitrile en acrylamide. La performance et le rendement de cette enzyme ont été optimisés par modification génétique du micro-organisme produisant naturellement l'enzyme. Le procédé enzymatique permet de réduire de 80 % la consommation d'énergie, d'abaisser les coûts et d'obtenir une acrylamide plus pure que dans le procédé classique.

■ Dépollution des eaux usées

L'épuration biologique des eaux usées est utilisée depuis fort longtemps. Ce procédé repose sur l'existence d'une flore complexe de MO qui se forme naturellement dans le milieu et qui en présence d'air dégrade les

résidus organiques en libérant du gaz carbonique. En l'absence d'air cette fermentation libère du gaz carbonique et du méthane qui peut être recueilli et utilisé comme source d'énergie. Cette fermentation méthanique peut ainsi fournir un appoint énergétique dans les exploitations agricoles ou contribuer à diminuer le coût de fonctionnement des unités de traitement des déchets et effluents de l'industrie agro-alimentaire. Les mécanismes de dégradation peuvent être accélérés par l'addition d'un mélange de souches particulièrement actives vis-à-vis des polluants en présence. On trouve dans le commerce des mélanges contenant plusieurs milliards de MO par gramme, susceptibles de dégrader des hydrocarbures et des composés aromatiques. Les MO s'avèrent être un outil efficace pour la décontamination d'un site pollué par des composés organiques. Ils peuvent être également utilisés pour précipiter ou piéger les métaux lourds présents dans les eaux et les sols. Trois mécanismes principaux président à la récupération potentielle par les MO d'ions métalliques dissous :

– la précipitation du métal à l'extérieur de la cellule, résultat du métabolisme oxydo-réducteur de la bactérie ;
– la bio-adsorption ionique sur des structures membranaires ;
– la bio-accumulation sur des protéines spécifiques du cytoplasme.

L'industrie agro-alimentaire utilise souvent de grandes quantités d'eau et produit de grandes quantités de déchets organiques. La biotechnologie peut contribuer à réduire la consommation d'eau et la production de déchets organiques. Par exemple, *Pasfrost* (Pays-Bas) a mis au point dans son installation de transformation des légumes un système de traitement biologique de l'eau, qui a permis de réduire la consommation de 50 %, et de faire sensiblement baisser les coûts. De même, Cereol (Allemagne) utilise un système enzymatique pour démucilaginer les huiles végétales pendant la purification après l'extraction. Comparé au procédé classique de démucilagination qui utilise de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique, de la soude caustique et de grandes quantités d'eau, le système enzymatique permet d'éliminer le traitement au moyen de bases et d'acides forts, de réduire de 92 % la quantité d'eau utilisée et de 88 % les boues résiduaires, et d'obtenir une réduction globale des coûts de 43 %.

Bioréhabilitation

On appelle *bioréhabilitation* la dégradation de polluants ou la détoxification de sols au moyen de microbes dans le but de rendre les sols aptes à remplir de nouveau leurs fonctions écologiques essentielles. Le terme bioréhabilitation est quelquefois utilisé comme synonyme, mais il implique l'amélioration de la qualité des sols contaminés de manière à atteindre un niveau antérieur non déterminé.

Le déversement d'hydrocarbures par un pétrolier naufragé est l'un des exemples les plus dramatiques de pollution chimique. Les pertes économiques liées à la contamination des plages et des poissons sont souvent considérables.

Dans une certaine mesure, la nature procède elle-même à une bioréhabilitation : des bactéries dégradent le pétrole dans des conditions aérobies. Cependant, ces bactéries tirent habituellement leurs éléments nutritifs de solutions aqueuses, alors que les produits à base de pétrole sont relativement insolubles. En outre, les hydrocarbures pétroliers sont dépourvus de certains éléments essentiels, dont l'azote et le phosphore. C'est pourquoi, dans le cas d'un déversement d'hydrocarbures, on peut accélérer grandement la bioréhabilitation en fournissant aux bactéries *commensales* un « engrais » contenant ces deux éléments. On peut aussi avoir recours à des microbes choisis en fonction de leur aptitude à se nourrir d'un polluant donné, ou encore à des bactéries génétiquement modifiés de manière à accroître leur capacité à métaboliser des produits pétroliers. L'ajout de microbes ayant de fonctions particulières est appelé *bioaugmentation*.

Dans le cas d'un déversement souterrain d'hydrocarbures, provenant par exemple d'une citerne à essence non étanche, on peut éliminer les hydrocarbures des eaux souterraines en pompant celles-ci dans un réservoir d'aération, où on ajoute un « engrais », les eaux étant évacuées une fois que l'essence est dégradée. On applique des principes semblables pour le traitement des déversements de pesticides et d'autres substances chimiques. On a modifié génétiquement des bactéries radiorésistantes de manière à les rendre plus aptes à nettoyer les sites contaminés par des solvants radioactifs.

La bioréhabilitation consiste parfois à éliminer des polluants naturels. Par exemple, le sélénium est un élément nutritif essentiel, en très petite

quantité, à des animaux et à des bactéries mais, à des concentrations élevées, il est toxique. On examine présentement la possibilité d'utiliser des bactéries pour neutraliser l'excès de sélénium accumulé dans les eaux d'irrigation de la Californie. On s'intéresse à des MO capables de convertir le sélénium en composés moins toxiques.

Récupération de matières premières

Billiton (Afrique du Sud) a mis au point un procédé (biolixiviation) pour extraire le cuivre de minerai sulfuré. On emploie *Thiobacillus ferrooxydans* pour récupérer du minerai de Cu dont la concentration ne dépasse parfois pas plus de 0,1 % et dont l'extraction par d'autres méthodes ne serait pas rentable. Cette bactérie tire son énergie de l'oxydation d'une forme réduite de fer, le Fe^{2+}, qu'elle transforme en Fe^{3+}. Cette réaction produit aussi de l'acide sulfurique (H_2SO_4). On pulvérise d'abord une solution aqueuse, acide, contenant les ions Fe^{3+}, qu'on laisse descendre à travers le corps minéralisé par percolation. En réagissant avec le Fe^{3+} présent dans la solution pulvérisée, les sulfures de Cu (Cu^{+}) insolubles du minerai forment des sulfates de Cu $CuSO_4$ (Cu^{2+}) solubles. Pour maintenir un pH suffisamment faible, on ajoute au besoin de l'acide sulfurique. Le sulfate de Cu soluble s'écoule vers le bas et est recueilli dans des réservoirs où il entre en contact avec de la ferraille. Les sulfates de Cu réagissent avec le fer, puis ils précipitent sous forme de Cu métal (Cu°). Au cours de cette réaction, le fer métal (Fe°) est converti en $FeSO_4$ (Fe^{2+}), qui est recyclé dans un étang d'oxydation aéré où Thiobacillus l'utilise comme source d'énergie ; la transformation du Fe^{2+} en Fe^{3+} perpétue le cycle. Bien que ce processus demande beaucoup de temps, il est économique et permet de récupérer jusqu'à 70 % du Cu contenu dans le minerai. L'ensemble du procédé fait penser à un bioréacteur à débit continu.

Aujourd'hui, les bactéries sont à l'origine de plus de 20 % de l'extraction du Cu mondial. Ce procédé est également utilisé pour extraire l'uranium. De nombreux traitements microbiens de minerais, de déchets industriels ou miniers sont à l'étude afin d'éliminer les matériaux polluants et de récupérer les métaux stratégiques (or, platine) pour un faible coût.

Budel Zinc (Pays-Bas) fait partie des grands producteurs de zinc. Les effluents acides de ses raffineries de zinc contiennent du zinc et d'autres métaux (étain, cuivre, nickel, manganèse, chrome, plomb et fer). Le procédé classique utilisé pour traiter ces effluents consiste à les neutraliser avec de la chaux ou du calcaire, ce qui produit d'importantes quantités de gypse chargé de métaux lourds. Pour traiter ses effluents, Budel a développé un bioprocédé utilisant des bactéries sulfatoréductrices pour piéger et recycler le zinc et d'autres métaux présents dans les effluents sous forme de précipité de sulfure métallique. Ce précipité est réintroduit dans le cycle de production. Ce procédé a permis de réduire de 10 à 40 fois les concentrations de métaux lourds dans les effluents de la raffinerie et de ne plus produire de gypse résiduaire contaminé contenant des métaux qui font partie des déchets solides dangereux.

■ Énergie

Dans le secteur de l'énergie, la biotechnologie trouve des applications aussi bien dans le segment *combustibles fossiles classiques* que dans le segment *énergies renouvelables*.

Les combustibles fossiles classiques sont généralement extraits de gisements souterrains. Le forage des puits de pétrole nécessite d'utiliser des substances appelées fluides ou boues de forage qui servent à lubrifier le foret et les tiges de forage et à maintenir le puits ouvert. Les fluides de forage employés traditionnellement sont des boues - dispersion d'argile dans de l'eau ou du pétrole, les argiles conférant la viscosité requise et le pétrole servant de lubrifiant. Ces boues posent deux types de problèmes : *primo*, le pétrole qu'elles contiennent peut avoir un impact négatif sur l'environnement et doit être traité et *secondo*, l'acide puissant qu'il faut utiliser pour éliminer le « gâteau » (couche peu perméable à la surface du puits pour limiter les fuites du fluide de forage et la pénétration du solide dans la zone de production) est toxique pour l'environnement, corrode les équipements et n'élimine pas uniformément cette barrière.

British Petroleum Exploration Utilisent actuellement des fluides de forage contenant un mélange de polymères bio-organiques tels que le xanthane, qui leur confère la viscosité, et d'amidon ou de cellulose, qui servent de liant. La formulation contient aussi un solide inerte appelé agent de support

composé de particules dont la taille permet d'obstruer les pores de la roche forée. Cette formulation est non toxique et élimine les problèmes posés par les boues classiques :

– elle ne contient pas de pétrole ou d'autres substances nécessitant un traitement avant évacuation dans l'environnement ;
– les enzymes utilisées pour éliminer le « gâteau » outre qu'elles sont plus efficaces, ne corrodent pas les équipements et ne présentent pas de risques pour l'environnement.

Grâce à la biotechnologie, les caractéristiques de ces enzymes (cellulase, hémicellulase, amylase et pectinase) ont été améliorées pour mieux répondre aux conditions des puits de forage. Les fluides de forage bio-organiques commencent seulement à être utilisés mais leurs performances apparaissent déjà satisfaisantes dans de nombreux cas et les économies réalisées par puits foré sont importantes.

■ Biométhanisation

On peut dégrader la matière organique en biogaz (principalement du méthane) par un écosystème microbien fonctionnant en l'absence d'oxygène et à l'abri de la lumière : c'est la *biométhanisation*, qu'on appelle également digestion anaérobie ou fermentation méthanique. La voie la plus classique pour fabriquer du biogaz est de partir d'une matière végétale. Mais, à l'exception du bois, tous les résidus organiques peuvent être valorisés par ce procédé : déchets de l'industrie agro-alimentaire, fraction organique des déchets ménagers, boues de STEP, déjections animales, etc.

Dans le digesteur, les végétaux et le lisier se dégradent d'abord sous action bactérienne pour former un liquide riche en acides gras volatils Ensuite, des bactéries anaérobies digèrent ce liquide et transforment ces acides gras volatils en biogaz. La valorisation énergétique du biogaz peut prendre plusieurs formes :

– production de chaleur : le biogaz est brûlé dans une chaudière classique ;
– production séparée de chaleur et d'électricité ; le biogaz est brûlé pour une part dans une chaudière et pour une autre part dans un moteur thermique relié à un alternateur qui produit de l'électricité ;

– production combinée de chaleur et d'électricité ; le biogaz alimente un moteur thermique relié à un alternateur qui produit de l'électricité et de la chaleur est récupérée dans les gaz d'échappement et au niveau du moteur ; c'est de la cogénération ;
– carburant pour automobile, destiné pour l'instant à des « flottes captives » de véhicules (autobus, camion à ordures, etc.).

Le *digestat*, sous-produit de la biométhanisation, peut également être valorisé. Il fournit un engrais de qualité, riche en azote directement assimilable par les plantes.

■ Biocarburants

Un biocarburant est un carburant produit à partir de matériaux organiques renouvelables et non-fossiles. Le rôle de la biotechnologie est primordial par l'usage d'enzymes et d'autres technologies pour optimaliser les processus de production.

L'éthanol est un carburant renouvelable dont la production se développe en réponse à la demande de carburants à faibles émissions de gaz à effet de serre (GES) dans le secteur des transports. L'éthanol est produit en fermentant des sucres (glucose notamment) à l'aide de levure de bière. Ces sucres peuvent provenir d'amidon de maïs mais, compte tenu de l'énergie nécessaire à la production de maïs, la réduction nette des émissions de GES découlant du remplacement de l'essence par de l'éthanol issu du maïs ne dépasse pas 40 à 50 %. Si le sucre utilisé pour produire l'éthanol est tiré de la cellulose du bois ou de déchets végétaux, la réduction nette des émissions de GES peut atteindre en revanche 60 à 70 %. Il apparaît donc nécessaire, dans l'optique des émissions de GES, de favoriser la production d'éthanol à partir de matières cellulosiques. Cependant, la lignine présente dans les plantes ligneuses peut empêcher la conversion complète de la cellulose en sucres fermentescibles. *Iogen Corporation* (Canada) a mis au point un procédé utilisant des enzymes (cellulases) qui optimisent la conversion de la cellulose en sucres fermentescibles. L'éthanol produit de cette façon peut concurrencer l'essence classique même maintenant lorsque le prix du pétrole dépasse les 50-60 USD le baril.

Traitement des fibres

Dans le secteur des textiles et du papier, le blanchiment et le traitement des fibres naturelles demandent de grandes quantités d'énergie, d'eau et de produits chimiques. L'utilisation d'enzymes peut contribuer à réduire le coût de ces intrants de même que leur impact sur l'environnement.

Par exemple, *Windel* (Pays-Bas) a adopté, dans le secteur extrêmement concurrentiel qu'est l'industrie textile, un procédé enzymatique pour réduire l'énergie et le temps nécessaire pour éliminer le peroxyde d'hydrogène pour blanchir les textiles avant les opérations de teinture. Ce procédé a permis de réduire la température et le volume du second lavage de 80-95 °C à 30-40 °C, d'où une économie d'énergie de 9 à 14 %, une économie d'eau de 17 à 18 % et une réduction globale des coûts de 9 %.

Dotmar (Canada) a commencé à utiliser une enzyme, la xylanase, comme brillanteur de pâte à papier (procédé appelé *bio-blanchiment*). Cette enzyme ouvre la structure de la lignine de la pâte de bois, ce qui permet de réduire de 10-15 % la quantité de dioxyde de chlore nécessaire pour atteindre le niveau de brillance recherché. La xylanase a aussi permis à Dotmar de réduire de 60 % la quantité de chlore lié à des composés organiques dans les eaux résiduaires et de 10-15 % le coût des agents chimiques de blanchiment. En adoptant la xylanase (produite sur son site par fermentation), *Oji Paper* (Japon) a obtenu des réductions similaires des quantités d'agents de blanchiment nécessaires et des quantités de chlore lié à des composés organiques dans les eaux résiduaires.

22 • RÉACTEURS

22.1 Généralités

Les réacteurs sont des appareils permettant de réaliser une réaction chimique, c'est-à-dire la transformation de produits de caractéristiques données en d'autres produits de caractéristiques et propriétés différentes. Il est à la fois le siège de phénomènes chimiques et de phénomènes physiques ; ces derniers se divisent en deux catégories : les phénomènes physiques à dominante hydrodynamique (écoulements monophasiques ou polyphasiques, création et suppression d'interface entre phases, etc.) et les phénomènes physiques à dominante cinétique relevant de la science des transferts, soit à l'intérieur d'une phase (homogénéisation des concentrations et des températures), soit entre phases (dissolution d'un gaz dans un liquide).

Il faut limiter l'appellation aux cas où la transformation chimique est effectuée dans le but de produire une ou plusieurs espèces chimiques déterminées ou d'éliminer d'un mélange un ou plusieurs composés. Par conséquent, on doit exclure de la définition les systèmes qui réalisent une réaction chimique à d'autres fins, comme la production d'énergie.

Son fonctionnement (conversion, distribution des produits) conditionne en grande partie la nature des installations de préparation de la charge et de séparation des produits. Un gain en conversion ou en sélectivité du réacteur peut conduire à supprimer une colonne à distiller en aval. La conception et l'optimisation du réacteur doivent donc faire l'objet d'une étude attentive. En ce sens, on peut dire que le réacteur est véritablement *le cœur du procédé*, qui requiert toute l'attention de l'ingénieur.

Les réacteurs chimiques utilisées dans l'industrie sont d'une très grande variété, leur forme étant fonction :
– des conditions de fonctionnement : température, pression, etc. ;
– des propriétés des produits mis en œuvre : liquides, gaz corrosifs ;
– des propriétés physiques et chimiques à obtenir ;
– de la réaction elle-même : exothermique ou endothermique ;
– de la présence ou l'absence de catalyseurs et de la nature de ceux-ci ;
– des énergies mises en jeu : chauffage, refroidissement, réfrigération.

L'amélioration de la qualité des matériaux est un facteur important de progrès puisqu'elle permet de fonctionner à des températures plus élevées (ou plus basses), sous des pressions plus fortes (ou des vides plus poussés), avec des produits dont certains sont très corrosifs. Les exemples les plus caractéristiques sont l'emploi de métaux et d'alliages de moins en moins sensibles aux agents agressifs, ou de matières plastiques à haute résistance mécanique et chimique (polymères chlorés, fluorés, silicones, etc.).

Les facteurs à considérer dans le choix des matériaux de construction sont :
– la capacité de mise en forme et les techniques de façonnage les concernant;
– l'aptitude à supporter des contraintes thermiques, mécaniques, chimiques, souvent concomitantes ;
– le coût du matériau et de sa transformation ainsi que les frais d'entretien compte tenu de sa durée de vie prévisible.

Dans leur grande majorité, les réacteurs sont construits en différents types d'acier :
– non alliés ou faiblement alliés ;
– résistants à haute pression (multiparois ou multicouches) ;
– résistants aux fortes températures (revêtement intérieur réfractaire) ;
– résistants aux basses températures ;
– inoxydables, résistants à l'oxydation et aux agents corrosifs.

Il est fait également usage :
– des verres borosilicate pour les réacteurs en acier vitrifié destinés principalement à la chimie fine, à l'agroalimentaire et à la pharmacie ;
– des matériaux organiques polymérisés tels que : polychlorure de vinyle, polypropylène, polytétrafluoréthylène (PTFE), résines phénoliques, etc.

Les réacteurs pour températures élevées sont généralement appelés *fours*. Leurs caractéristiques communes sont d'être des enceintes thermiquement isolées, la plupart du temps revêtues à l'intérieur de briques réfractaires. Ils se différencient surtout par la façon dont est assuré le chauffage des réactifs. Mais, exception faite des cas où la chaleur est directement produite au sein de la masse à chauffer, leur transmission se fait essentiellement par rayonnement.

Ne seront pas traités ici les réacteurs utilisés en électrothermie, en photochimie, et en radiochimie.

22.2 Classification des réacteurs

La configuration d'un réacteur dépend de nombreux facteurs liés à la nature chimique de la transformation qui s'y opère : réaction homogène ou hétérogène, écart à l'équilibre, présence de catalyseurs, turbulence, état thermodynamique (pression, température, etc.).

22.2.1 Selon la nature des phases en présence

■ Systèmes monophasiques

– système gazeux (par exemple, chloration de l'éthylène, vapocraquage) ;
– système liquide (par exemple, acétate d'éthyle à partir de $CH_3COOH + C_2H_5OH$).

■ Systèmes polyphasiques (ou hétérogènes)

– mélange liquide-liquide (par exemple sulfonation, nitration des aromatiques) ;
– système gaz-liquide (par exemple oxydation, hydrogénation, chloration d'un réactif organique en phase liquide) ;
– système gaz-solide (par exemple combustion de charbon, grillage de pyrites) ;
– système gaz-solide (catalyseur) (par exemple synthèse de NH_3) ;
– système gaz-liquide-solide (par exemple, réaction Fischer-Tropsch, liquéfaction du charbon, hydrosulfuration d'une coupe pétrolière).

22.2.2 Selon le mode de fonctionnement

En discontinu

On qualifie parfois ces appareils de *systèmes fermés*, car durant le laps de temps pendant lequel la réaction se déroule il n'y a pas de flux de matière entrant ou sortant du système ; ce type d'appareil a la faveur des industriels pour les opérations jugées très délicates et les petites productions.

En continu

Les appareils fonctionnant en continu, qualifiés de *systèmes ouverts*, sont dotés d'une ou plusieurs entrées pour introduire les réactifs, et d'une ou plusieurs sorties par lesquelles les produits de la transformation sont évacués.

Ainsi, il est possible de caractériser les deux modes d'opération définis ci-dessus par le fait que le système discontinu opère d'une manière non stationnaire, alors que le système continu est généralement conçu pour travailler en régime stationnaire.

Dans certains systèmes polyphasiques, on trouve des régimes en *semi-continu*.

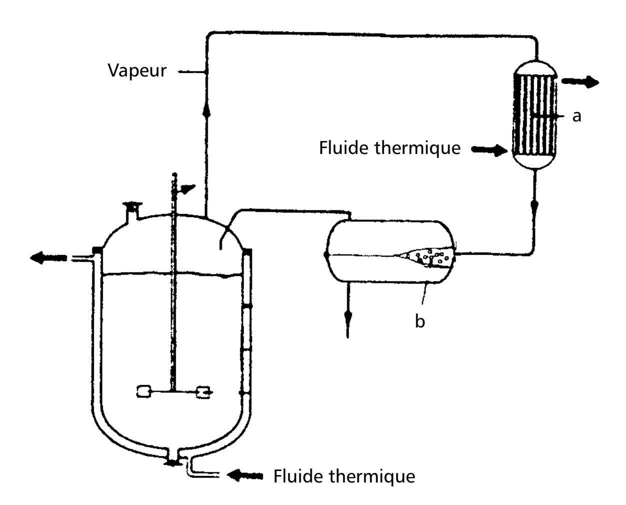


Figure 22.1 – Réacteur semi-continu avec élimination d'une vapeur : a) condenseur ; b) décanteur.

Une opération est dite en semi-continu lorsqu'il y a chargement des matières premières et vidange de l'appareil de manière périodique, mais il y a évacuation continue d'un produit ou sous-produit de telle sorte que pendant une période relativement longue, on peut rajouter de nouvelles quantités de matières premières. Le réacteur en semi-continu ne diffère de la marche en discontinu que par les appareils annexes. Dans la figure 22.1, on voit le schéma d'un réacteur avec élimination continue d'une vapeur.

22.2.3 Selon le degré de mélange des substances en réaction

Dès l'instant où l'on considère une opération continue, on a à l'intérieur du réacteur un cheminement des diverses phases, de leurs points d'entrée à leurs points de sortie. Cet écoulement interne peut revêtir diverses formes qui dépendent évidemment de la structure de l'appareillage.

Afin de modéliser les phénomènes physiques en milieu monophasique, il est utile d'introduire la notion de *réacteurs idéaux*. Dans une opération continue, on considère que, à l'intérieur du réacteur, le mouvement des diverses phases de leurs points d'entrée à leurs points de sortie peut revêtir diverses formes qui dépendent évidemment de la structure de l'appareillage. On est ainsi amené à définir deux modèles d'écoulement bien caractéristiques, auxquels les cas rencontrés en pratique sont ensuite comparés et parfois identifiés :

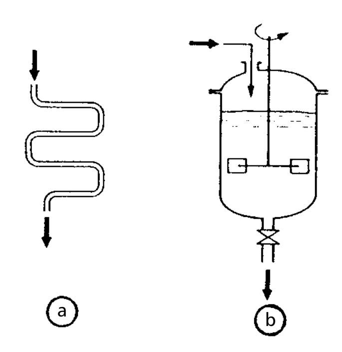


Figure 22.2 – Modèles idéaux d'écoulement :
a) du type piston; b) du type parfaitement agité.

– l'écoulement de type *piston* (figure 22.2.a) est réalisé lorsque l'on fait circuler à grande vitesse un fluide peu visqueux dans un tube (la charge progresse en bloc sans se mélanger le long de l'axe du réacteur) ; il est caractérisé par un temps de séjour unique pour toutes les molécules ;
– l'écoulement à travers un récipient *parfaitement mélangé* (*agité*) (figure 22.2.b) fait appel à un réacteur ouvert dans lequel la composition du mélange en cours de réaction est uniforme (donc la même que celle du courant de sortie), et les temps de séjour peuvent varier de 0 à ∞.

Remarque
Le temps de séjour définit donc l'écoulement d'un fluide à travers une cuve de volume donné. Ce temps pouvant s'écarter du temps de séjour moyen, il existe une courbe de distribution du temps de séjour qui dépend du type d'écoulement et qui caractérise les performances du système en tant que réacteur.

Ces deux sortes d'écoulement, très différents au niveau de la structure, influent sur le déroulement d'une transformation chimique à l'intérieur des réacteurs de la manière suivante.

■ Écoulement de type piston

Dans le réacteur *tubulaire* la transformation de l'espèce chimique se fait progressivement le long du tube ; il s'établit, entre les extrémités de l'appareil, un profil de concentration décroissant du réactif qualifiant cet appareil de réacteur à *gradient de concentration*.

■ Écoulement à travers un réacteur parfaitement mélangé

Dans le cas du réacteur *parfaitement agité*, la concentration du milieu réactionnel est uniforme en tout point de l'appareil, à l'exception du point d'admission dans le réacteur où il y a une discontinuité de la concentration.

■ Écoulement à travers un réacteur *étagé*

Un cas intermédiaire entre ces deux modèles idéaux est appelé *réacteur étagé* (constitué par une série de zones parfaitement agitées). Ses caractéristiques se situent entre le réacteur à gradient et le réacteur parfaitement agité.

Remarque
L'adjectif *agité* signifie, en fait, de composition, pression et température uniformes dans tout le volume.

De cette manière, les modèles définis ci-dessus nous permettent la classification suivante :

- réacteurs à fonctionnement discontinu (y compris la variante semi-continue) ;
- réacteurs à fonctionnement continu :
  – tubulaire ;
  – parfaitement agité ;
  – étagé.

Le fonctionnement des appareils industriels s'écartant de ces modèles idéaux, certains termes correctifs sont nécessaires. Parmi les réacteurs industriels les plus proches des réacteurs idéaux on trouve les réacteurs à cuve agitée mécaniquement et le réacteur tubulaire.

22.2.4 Selon la mise en contact des phases

De la même façon que pour les appareils de séparation, on a le choix entre divers modes de circulation des phases : à courants parallèles, à courants croisés ou à contre-courant. Si ce dernier mode de circulation est le plus utilisé, dans le cas des processus purement physiques c'est la rétention des phases (spécialement celle de la phase réactionnelle) qui constituera l'un des paramètres essentiels lors de l'étude d'un réacteur polyphasique.

22.3 Types de réacteurs

22.3.1 Réacteurs monophasique

■ Réacteurs discontinus

Ce sont les plus simples que l'on puisse envisager pour réaliser une transformation chimique. Ils consistent en un récipient dans lequel les réactifs sont introduits au début de l'opération; après mise en conditions de température et de pression, la réaction se déroule jusqu'au taux de transformation désiré.

On peut donc schématiser, les éléments essentiels du réacteur :

– un récipient capable de contenir un volume *V* de fluide réactionnel;
– une surface utilisable pour l'échange thermique; cette surface peut être disposée à l'intérieur du réacteur (serpentins, plaques), ou à l'extérieur (où le dispositif d'échange thermique est un échangeur classique pour le liquide ou un condenseur pour la phase vapeur). Elle peut être encore la paroi du réacteur (double enveloppe). Il est évident que ces divers systèmes peuvent parfois être utilisés simultanément;
– un système d'agitation pour mélanger, si nécessaire, les réactifs au début de l'opération et faciliter le transfert thermique avec la surface d'échange;
– diverses tubulures pour l'alimentation et le soutirage de produit ou pour le contrôle de la réaction (température, pression, viscosité ou tout autre propriété dont la connaissance est nécessaire pour conduire la marche des opérations).

De faible capacité et offrant une grande souplesse, cet appareil apparaît bien adapté pour réaliser une réaction en phase liquide, mais difficilement applicable au cas d'une phase gazeuse; il permet, sans inconvénient, d'avoir un temps de séjour pouvant atteindre 10 ou 20 heures.

L'appareil type en phase liquide est le classique *réacteur Grignard* conçu pour travailler à la pression atmosphérique.

■ Autoclaves

Les autoclaves sont des cuves en acier munies d'un couvercle et d'un dispositif de fermeture étanche, prévues pour travailler sous forte pression (on parle de haute pression au-delà de 50 bars).

Elles se différencient des réacteurs Grignand par la plus grande épaisseur de leurs parois, leur rapport diamètre/longueur plus petit et leur couvercle. Ce couvercle particulier permet en outre l'observation de ce qui se passe dans le réacteur grâce à des regards, et il comporte un certain nombre de dispositifs permettant de faire passer la tige d'un agitateur, un thermocouple, une soupape de sécurité, un manomètre et des tuyaux d'alimentation et de soutirage des produits.

Le chauffage est généralement obtenu par de la vapeur qui circule dans une double enveloppe, mais on peut aussi utiliser des résistances électriques, de l'eau chaude, des gaz chauds.

Bien adaptés pour réaliser une réaction en phase liquide, ces appareils conviennent aux fabrications de faible tonnage, aux installations passe-partout qui travaillent par campagne pour élaborer différents produits, aux réactions complexes mettant en œuvre des produits chers ou corrosifs à une température élevée. Temps de séjour supérieur à une heure.

■ Réacteurs parfaitement agités

Dans la pratique industrielle, les réacteurs parfaitement agités sont de simples récipients cylindriques munis d'un dispositif d'agitation interne efficace ainsi que d'une tubulure d'alimentation et d'une tubulure de soutirage. Le temps de séjour est situé entre dix minutes et quatre heures. Ces réacteurs se distinguent le plus souvent les uns des autres par leur système d'agitation et par leur mode de chauffage ou de refroidissement. En ce qui concerne l'agitation, on utilise, le plus souvent, un dispositif rotatif : les ailettes, fixées en bout de l'axe et ayant pour rôle de brasser le liquide, le gaz ou le solide, sont de tailles et de formes très variables.

■ Réacteurs tubulaires

Très répandus à l'échelle industrielle, ces réacteurs sont exploités pour les réactions en phase gazeuse homogène nécessitant une température élevée, des conditions d'écoulement piston (temps de séjour compris entre une demi-seconde et une heure) et un important débit d'échange thermique.

Il s'agit, comme leur nom l'indique, de simples tubes dont le diamètre varie entre 80 et 150 mm et la longueur entre 70 et 90 m. En fonction de la température de fonctionnement (température de la réaction), on distingue :

– les réacteurs à tubes concentriques (température inférieure à 500 °C) dans lesquels un fluide caloporteur (eau chaude, vapeur, sel fondu) circule entre les deux tubes ; on peut citer comme exemple typique la polymérisation de l'éthylène ;

– les réacteurs disposés dans un four (figure 22.3) et chauffés au moyen de brûleurs à gaz ou à fuel à des températures supérieures à 500 °C. Le tube est en forme d'épingles avec des longueurs droites comprises généralement entre 6 et 12 m. C'est le cas, par exemple, des réacteurs de *cracking thermique* et de *steamcracking* des hydrocarbures.

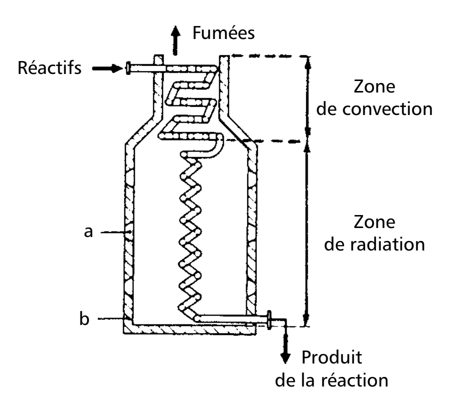


Figure 22.3 – Réacteur pour réaction à haute température :
a) brûleur; b) matière réfractaire.

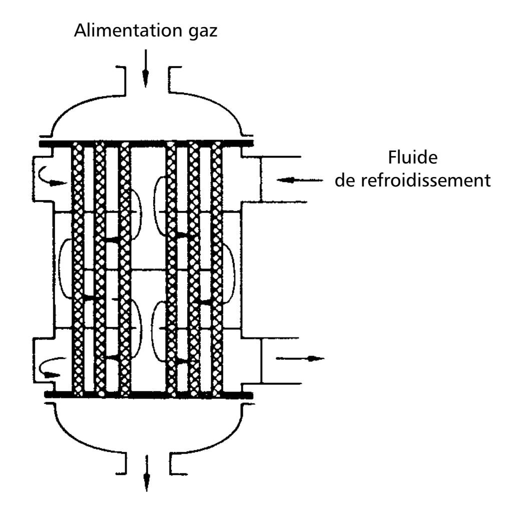


Figure 22.4 – Réacteur catalytique à lit fixe multitubulaire.

Lorsque le réacteur tubulaire traite deux phases fluides, il correspond alors aux colonnes à contre-courant que l'on utilise pour faire absorber un gaz par un liquide ou pour l'extraction liquide – liquide. Pour favoriser les contacts entre les phases, ces colonnes sont munies de plateaux ou de garnissage.

Quand les produits sont très visqueux, on peut utiliser des réacteurs tubulaires verticaux exploitant la technique de la couche mince.

22.3.2 Réacteurs à deux phases

Parmi les plus répandus dans cette catégorie, on trouve les réacteurs à deux phases fluides et les réacteurs catalytiques.

■ Réacteurs à deux phases fluides

Il s'agit habituellement des réacteurs dans lesquels sont présentes soit une phase gazeuse et une phase liquide, soit deux phases liquides non miscibles.

La condition essentielle pour obtenir une réaction efficace étant le transfert rapide de masse, les critères importants pour évaluer un tel réacteur sont :

– l'aire interfaciale ;

– le rapport du débit masse (ou volume) de gaz au débit de liquide ;

– l'énergie nécessaire pour mélanger les phases.

Les réacteurs gaz-liquide les plus courants (voir le chapitre *Absorption*) sont : les colonnes à bulles, à plateaux et à garnissage, les appareils à agitation mécanique et les laveurs de gaz, les réacteurs à couche-mince.

■ Réacteurs catalytiques

Ce sont les plus répandus. Ils se distinguent à la fois par le mode de chauffage, le mode de travail (continu, périodique, cyclique) ; la nature du catalyseur (solide, liquide), le mode de récupération ou de régénération du catalyseur.

La phase fluide (liquide ou gaz) doit entrer en contact avec la phase solide qui constitue le catalyseur. On distingue trois types principaux de réacteurs catalytiques : à lit fixe, à lit mobile et à lit fluidisé.

□ Réacteurs à lit fixe

Dans un *réacteur à lit fixe*, le catalyseur de forme solide (particules sphériques ou cylindriques de 1 à 5 mm) est disposé en général dans des tubes de plusieurs mètres de long ou même de plusieurs dizaines de mètre. Le fonctionnement (pour une bonne rentabilité le catalyseur doit durer des milliers d'heures) est assuré jusqu'à ce que le catalyseur soit épuisé. Si le lit de catalyseur est constitué par un seul tube (l'enveloppe du réacteur) le réacteur est dit à *lit fixe adiabatique* (figure 22.4).

□ Réacteurs à lit mobile

Les *réacteurs à lit mobile* ont un lit de catalyseur en mouvement; c'est-à-dire que le catalyseur s'écoule de haut en bas par gravité, tandis que la phase fluide peut s'écouler à cocourant, à contre-courant ou horizontalement.

Ce type de réacteur permet ainsi la régénération du catalyseur en continu mais les applications sont limitées étant donné le phénomène d'attrition (l'usure des grains de catalyseur par frottement).

□ Réacteurs à lit fluidisé

La technique du *lit fluidisé*, dans laquelle le catalyseur en particules très fines est rendu fluide par entraînement avec les réactifs, présente des avantages dans les deux cas suivants :

– lorsque l'appareil requiert une élimination ou un apport important de chaleur;
– lorsqu'il est nécessaire de régénérer fréquemment le catalyseur.

Parmi les applications, on cite le craquage catalytique.

22.3.3 Réacteurs spéciaux

■ Réacteurs thermiques

La réaction recherchée s'effectue sans autre concours que celui de la chaleur, en portant la matière première à la température convenable pour provoquer, en général, une dissociation des molécules. Le cas le plus souvent cité est celui du *craquage thermique* de certains produits pétroliers. Le chauffage peut se faire par action direct de flamme ou de gaz de combustion ou par rayonnement d'une voûte ou de blocs réfractaires chauffés à haute tem-

pérature, la matière brute et les produits finis circulent dans une enceinte généralement constituée par un faisceau de tubes en série ou en parallèle. Éventuellement, l'intérieur de l'enceinte contenant les produits peut être sous pression, sous vide ou tout simplement à la pression atmosphérique. Exception faite des cas où la chaleur est directement produite au sein de la masse à chauffer, sa transmission se fait essentiellement par rayonnement (environ 80 % à 500 °C, 90 % à 800 °C).

Les réacteurs à traitement de gaz équipent les unités mères des grandes filières chimiques (reformage à la vapeur pour les filières ammoniac et méthanol, vapocraquage pour les filières matières plastiques). Ils sont constitués de chambres de combustion, construites en matériaux réfractaires et chauffés par des brûleurs, à l'intérieur desquels se trouvent des tubes en acier réfractaire traversés par les gaz à chauffer et qui sont soit vides (vapocraquage), soit emplis de catalyseurs (vaporeformage) ; ces fours sont complétés par des dispositifs de récupération de chaleur sur les fumées sortantes. Les températures finales des produits chauffées sont voisines de 800 °C. Seuls les réacteurs à plasma, avec dégagement d'énergie dans la masse gazeuse elle-même, par exemple sous la forme d'un arc électrique, permettent d'obtenir des températures de gaz notablement supérieures (jusque vers 2 000 °C).

Réacteurs électrochimiques

Tout dispositif dans lequel se produit une réaction sous l'effet d'un apport d'énergie électrique peut être désigné par l'expression « réacteur électrochimique ». En conséquence, un réacteur électrochimique désignera indifféremment des appareillages plus habituellement connus sous les dénominations « électrolyseur », « cellule d'électrolyse » ou « cellule électrochimique ». Les cellules (ou cuves) électrolytiques sont réalisées avec différents matériaux (verre, métal, matière plastique) et peuvent recevoir deux électrodes appelées *anode* et *cathode*, ainsi que la solution à électrolyser (Figure 22.5). Les cuves électrolytiques sont très souvent équipées d'accessoires spéciaux, tels qu'agitations, insuflateurs d'air ou de gaz, cloisons de séparation et résistances chauffantes lorsque l'*électrolyse* doit être réalisée sur des sels fondus. Ces cellules sont alimentées en courant continu et leurs dimensions peuvent atteindre quelques dizaines de m^3

(soude, alumine). Les réactions électrochimiques anodique et cathodique se produisant au niveau d'interfaces liquide-solide (ou électrolyte-électrode), l'analogie avec les réacteurs chimiques hétérogènes est suffisamment importante pour tenter d'appliquer une méthodologie ainsi que des méthodes de résolution identiques. Bien entendu, l'existence d'une force motrice supplémentaire liée au potentiel électrique constitue la spécificité du réacteur électrochimique, de même que la forme particulière et plus complexe des lois de cinétique aux électrodes ; les préoccupations restent cependant sensiblement identiques quant à la prise en compte des phénomènes de transferts simultanés de matière, chaleur et quantité de mouvement, au couplage des phénomènes de cinétiques physique et électrochimique.

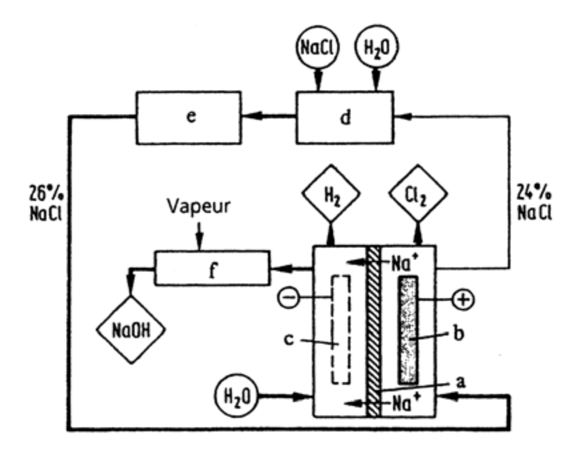


Figure 22.5 – Production du chlore par électrolyse : procédé à membrane. a) membrane ; b) anode de titane ; c) cathode d'acier ; d) saumure saturée ; e) saumure purifiée ; f) concentration du sel.

Les cellules électrochimiques sont utilisées en chimie : hypochlorites, soude caustique, hydrogène, chlorates et en métallurgie, pour isoler de nombreux métaux (Ag, Cd, Al, Cu, Zn, Mg, Na) par électrolyse de leurs sels fondus ou de leurs sels en solution.

Réacteurs à couche mince

Bien que conçus pour réaliser des opérations physiques d'évaporation, de distillation, d'adsorption ou de désorption, les appareils à couche mince ont des caractéristiques particulières qui peuvent être exploitées avec profit aussi dans le domaine du génie de la réaction chimique. Dans le domaine, ce type d'appareil peut donc être envisagé en tant que réacteur continu pour mettre en œuvre :

– soit des réactions homogènes en phase liquide (la phase gazeuse ne joue alors aucun rôle) ;
– soit des réactions hétérogènes gaz-liquide.

Les applications pratiques sont en tant que réacteurs pour :

– une réaction fortement exothermique se déroulant dans une phase liquide très visqueuse ;
– une réaction exothermique en phase liquide, un des réactifs étant transféré à partir d'une phase gazeuse ;
– une réaction endothermique dans une phase liquide visqueuse avec production d'un composé dont la vaporisation ou la désorption présente de l'intérêt sur le plan de la thermodynamique (réaction équilibrée) ou sur le plan de la sélectivité (réactions consécutives non souhaitables).

On distingue les réacteurs :

– *à film ruisselant* ; cette variante, qui est aussi la plus ancienne, se fonde sur le ruissellement naturel des liquides sur des parois verticales sous l'action de la gravité. Comme la surface de support du liquide doit être importante par rapport au débit traité tout en n'exigeant qu'un encombrement réduit, les appareils à film ruisselant sont la plupart du temps de simples faisceaux tubulaires verticaux. Le liquide à traiter est introduit dans la partie supérieure, à l'intérieur des tubes, et s'écoule en un flot uniformément réparti sur la surface tubulaire tandis que le chauffage est assuré, à l'extérieur des tubes, par la circulation d'un fluide de chauffage ;
– *à film centrifugé* ; une première façon d'imposer une action mécanique à un liquide réparti en film consiste à provoquer la rotation de la surface solide qui le supporte, ce qui aboutit au concept du film centrifugé. Pour appliquer ce principe à un appareil industriel, il suffit d'enfermer

le dispositif rotatif dans une enceinte adéquate en disposant à l'intérieur les circuits d'alimentation et de soutirage des différents fluides ;

– *à film rotatif* ; les insuffisances des écoulements en film ruisselant ou en film centrifugé résultent principalement de la faiblesse des forces motrices assurant ces écoulements, c'est-à-dire des forces de gravités et des forces centrifuges. Une action mécanique extérieure agissant judicieusement sur le film doit nécessairement améliorer les performances de la technique. C'est l'idée maîtresse qui a guidé la construction des appareils à film rotatif (Figure 22.6) dont le principe conceptuel présente une surface cylindrique verticale (stator) chauffée extérieurement, habituellement par un fluide circulant dans une enveloppe coaxiale. Du côté intérieur, un rotor concentrique se meut et, grâce à un anneau de distribution dont il est équipé, répartit en nappe sur la surface chauffante le liquide alimenté ;

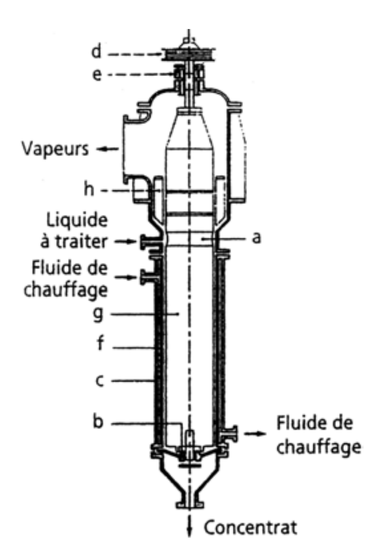


Figure 22.6 – Réacteur à couche mince à film rotatif.
a) anneau de distribution ; b) bague de guidage ; c) enveloppe de chauffage ;
d) entraînement du rotor ; e) joint d'étanchéité et palier ;

– *à film pulsé* ; les appareils utilisant cette variante permettent, par rapport aux simples faisceaux tubulaires à flot tombant, d'augmenter considérablement les possibilités opératoires de la technique du film. Ils constituent une nouvelle génération, caractérisés par une plus grande simplicité de construction et une meilleure utilisation de l'énergie. Le liquide à traiter est reparti uniformément à la partie supérieure d'une surface cylindrique mais, dans cette nouvelle version, il circule à l'extérieur d'une surface cylindrique chauffée intérieurement.

22.3.4 Choix d'un réacteur

Pour concevoir le meilleur réacteur possible afin de réaliser une réaction donnée, il faut d'abord choisir le ou les facteurs que l'on a intérêt à privilégier, qui peuvent être :

– le taux de conversion d'un réactif donné ;

– le rendement en produit cherché, c'est-à-dire la sélectivité dans le cas très fréquent où la réaction cherchée est accompagnée d'une ou de plusieurs réactions parasites; la recherche de cette sélectivité peut en effet amener à se contenter d'un faible taux de conversion, surtout si les réactifs sont faciles à isoler des produits de la réaction en vue de leur recyclage ;

– la minimisation de la formation d'une impureté très difficile à séparer, ou susceptible de créer des problèmes (pour la sécurité, l'environnement, sa destruction, etc.) ;

– la minimisation du volume global, autrement dit la maximisation de la capacité de production, ou la minimisation des investissements ;

– la sécurité du fonctionnement ;

– la qualité du produit obtenu.

Mais il faut tenir compte de bien d'autres facteurs, notamment :

– de la nature des réactifs et des produits de la réaction. Le réacteur ne peut en effet être le même selon qu'il s'agit d'une réaction en milieu homogène entre gaz ou entre liquides, ou d'une réaction entre deux phases liquides, entre un gaz et un liquide, entre des liquides mais avec production d'un gaz, entre des solides fondus, etc.;

– de la gamme de température et de pression à l'intérieur de laquelle la réaction se déroule ;
– de la quantité de chaleur mise en jeu dans la transformation. Cette dernière peut être endothermique, athermique ou exothermique. On doit remarquer à ce propos, à titre d'exemple, qu'une réaction rapide et fortement exothermique orientera sur un réacteur en continu, même si les tonnages sont relativement modestes, et que la conception du réacteur sera influencée par l'intérêt qu'il y a à utiliser la chaleur produite, ou une partie de celle-ci, pour amener les réactifs à la température de la réaction.

La prise en compte de l'ensemble de ces facteurs peut entraîner des exigences plus ou moins contradictoires, et il faut d'abord satisfaire celles qui s'imposent du fait de la nature de la réaction, des phénomènes thermiques qui l'accompagnent, des problèmes de sécurité, et des problèmes de qualité du produit obtenu. Ces exigences étant supposées remplies, c'est en définitive la solution offrant le prix de revient global le plus bas (matière première, énergie, main d'œuvre, amortissements) qui conduira au choix de la solution.

22.4 Calcul des réacteurs

22.4.1 Volume

Le *volume utile* d'un réacteur dépend du temps de la réaction, lequel est défini par le temps de séjour pour les réacteurs fonctionnant en continu, et par la durée d'une opération pour les réacteurs en batch.

Pour la marche en *discontinu*, le nombre d'opérations réalisées durant une année correspond à 3 600 N/t_t. Il résulte que la quantité de produit fini sera :

$$m_2 = \frac{C_p t_t}{3\,600 N} \tag{22.1}$$

avec m_2 la masse du produit fini ; C_p la capacité de production annuelle de l'appareil ; $t_t = t_0 + t_1$ la durée totale des opérations, somme du temps

de la phase de réaction et des temps morts accompagnant chaque opération ; N le nombre d'heures de travail par an.

Étant donné que la masse des matières premières chargée dans l'appareil s'écrit :

$$m_0 = \frac{m_2}{\eta_1 \eta_2} \tag{22.2}$$

on obtient :

$$m_0 = \frac{C_p t_t}{3\,600 N \eta_1 \eta_2} \tag{22.3}$$

Le volume utile du réacteur devient :

$$V_u = \frac{m_0}{\rho} = \frac{C_p t_t}{3\,600 N \rho \eta_1 \eta_2} \tag{22.4}$$

Dans ces formules, ρ est la densité des matières en réaction; η_1 et η_2 les rendements de la réaction et de la purification.

Généralement, pour avoir le volume total de l'appareil, on augmente le volume utile d'environ 20 à 30 %.

Le rapport entre le temps t_0 pendant lequel se déroule effectivement la réaction et la durée totale t_t pour réaliser l'opération correspond au *facteur d'utilisation*.

Dans le cas des réacteurs *en continu*, à la place de m_0 et m_2, on utilise les débits horaires F_0 et F_2. En supposant qu'il n'y ait pas d'élimination de produit, le réacteur sera chargé d'une masse de produit :

$$m_0 = F_0 t_1 = \frac{F_2 t_1}{\eta_1 \eta_2} = \frac{C_p t_1}{3\,600 N \eta_1 \eta_2} \tag{22.5}$$

On en déduit pour le volume du réacteur :

$$V_r = \frac{m_0}{\rho} = \frac{C_p t_1}{3\,600 N \rho \eta_1 \eta_2} \tag{22.6}$$

où V_r est le plus souvent le volume utile du réacteur en continu.

La connaissance de V_r permet de définir une grandeur opératoire importante, le *temps de passage* t_p donné par :

$$t_p = \frac{V_r}{G_{vt}} \quad (22.7)$$

avec G_{vt} le débit volumique total de tous les constituants.

Remarque

Pour le calcul du volume on a pris en considération uniquement la vitesse de réaction. Or, assez souvent dans la pratique, quand les effets thermiques sont importants, les problèmes d'échange de chaleur deviennent prépondérants du point de vue économique.

22.4.2 Échange thermique

Une autre caractéristique de la réaction a souvent une influence décisive sur la structure du réacteur et sur son aspect extérieur : l'effet thermique inévitablement lié à toute transformation chimique. Nombre de réactions pratiquées industriellement ont des chaleurs de réaction considérables, que ce soient des réactions exothermiques ou endothermiques. Pour ces cas, le réacteur doit être doté de surfaces d'échange thermique capables de transférer la chaleur correspondante dans le sens convenable.

On distingue souvent les deux cas particuliers suivants :

– le réacteur isotherme ;

– le réacteur adiabatique.

Le réacteur adiabatique, souvent rencontré industriellement constitue un cas particulier du cas général correspondant à une surface d'échange nulle.

Pour le chauffage ou le refroidissement, on peut utiliser de l'eau, de la vapeur ou un fluide caloporteur adapté au domaine des températures envisagées.

La source des phénomènes thermiques ayant lieu dans le réacteur est soit une variation d'enthalpie liée aux phénomènes de dissolution, vaporisation, absorption, etc., soit une modification des conditions opératoires

puisque la charge n'est pas introduite dans le réacteur et les produits ne sont pas extraits à la température de marche.

Pour le réacteur en batch, suite à un bilan thermique, la quantité totale de chaleur échangée sera :

$$Q = \frac{C_p t_t}{3\,600 N t_1} \Delta H_t \quad (22.8)$$

Cette relation devient dans le cas d'un réacteur continu :

$$Q = \frac{C_p}{3\,600 N} \Delta H_t \quad (22.9)$$

La surface d'échange thermique doit pouvoir éliminer ou apporter la quantité de chaleur exigée par le processus réactionnel. Elle se calcule avec la relation :

$$S = \frac{Q}{k_s (T_m - T_r)} \quad (22.10)$$

avec T_m la température moyenne du fluide pour échange thermique; T_r la température du milieu réactionnel; et où le coefficient global d'échange de chaleur k_s est donné par :

$$\frac{1}{k_s} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \quad (22.11)$$

relation dans laquelle α_1 dépend de la nature du mélange réactionnel; δ/λ est fonction de l'épaisseur et de la nature du paroi; α_2 dépend de l'écoulement du fluide au voisinage de la paroi.

Remarque

Il est rare qu'un réacteur industriel soit directement construit sur les données thermodynamiques et cinétiques du laboratoire. Le plus souvent, on procède au dimensionnement du réacteur par extrapolation d'un appareil pilote dont les paramètres chimiques et physiques pourront être transposés à l'échelle industrielle. Ainsi, il est primordial de bien déterminer quel est le mécanisme contrôlant la vitesse de réaction et l'endroit où est localisée la réaction.

22.4.3 Temps de séjour

En génie chimique, le *temps de séjour* est utilisé pour caractériser les réacteurs qui travaillent avec des flux continus (réacteur continu et réacteur à écoulement piston).

Lors d'un écoulement d'un fluide à travers un récipient de volume V, les diverses molécules du fluide séjournent à l'intérieur du volume V pendant des temps t_S qui dépendent directement du type d'écoulement réalisé. Ces temps de séjour t_S peuvent s'écarter notablement du temps moyen $t_{Sm} = V/G$; G étant le débit (m^3/s). Il existe donc une *distribution des temps de séjour* (DST) qui dépend du type d'écoulement.

Pour établir les bilans massiques et enthalpiques des réacteurs continus, on a utilisé des concepts idéaux correspondant à deux types d'écoulement simple, à savoir :

– l'écoulement de type piston ;

– l'écoulement avec mélange parfait.

Il est important de mieux caractériser ces écoulements et d'avoir des moyens pratiques pour les reconnaître. De plus, un réacteur réel aura un comportement qui s'écartera plus ou moins du modèle idéal, et il serait intéressant de pouvoir chiffrer cet écart par rapport à l'idéalité. C'est dans ce contexte que la notion de DTS présente un intérêt tout particulier car les performances du système en tant que réacteur par exemple seront souvent liées à cette distribution des temps de séjour. Une distribution très resserrée correspond à un écoulement en bloc qualifié « piston » tandis qu'une distribution exponentielle décroissante traduit un écoulement parfaitement mélangé. La DST est accessible expérimentalement au moyen de traceurs.

Plus les molécules recherchées seront instables à la température réalisée, plus le temps de séjour devra être réduit tout en restant compatible avec l'acte réactionnel.

Le réacteur discontinu n'est pas approprié pour des fables t_S (< 15 min), alors que rien n'interdit de l'utiliser avec des temps de réaction très longs (10 à 20 h par exemple). Le réacteur tubulaire est, par contre, tout à fait indiqué pour réaliser des faibles t_S (0,5 s à 1 h). Le réacteur parfaitement

agité se situe de manière intermédiaire avec une gamme des ts faciles à réaliser entre 10 min et 4 h. On peut évidemment atteindre des t_S plus élevés en utilisant un réacteur étagé.

22.5 Contrôle, régulation et sécurité

Les schémas utilisés pour le contrôle et la régulation dépendent du processus réactionnel et du type de réacteur. Les instruments sont placés à proximité du réacteur quand l'intervention de l'opérateur se fait manuellement et sur un tableau dans la salle de commande pour les grandes installations automatisées.

Les paramètres exigés par le mode opératoire et les débits peuvent être contrôlés automatiquement, tout comme la composition du produit qui peut être visualisée continuellement de manière à obtenir la quantité et la composition de produit désirées.

Souvent, l'opérateur intervient dans la boucle de régulation, en ajustant les points de contrôle, afin de maintenir le produit dans l'intervalle de spécification communiquée par les analyses périodiques au laboratoire.

La température du réacteur sera maintenue à sa valeur de consigne par la régulation du débit du fluide de chauffage ou de refroidissement.

La pression reste normalement constante, tandis que le contrôle du bilan des matières permet de garder les flux d'alimentation en réactants et le soutirage de produit et de sous-produit.

Les alarmes sont nécessaires pour alerter le personnel dans le cas de déviations des conditions opératoires du processus. Si une absence de réponse est constatée, pour éviter les cas conduisant à une situation de risque, les instruments peuvent déclencher automatiquement des actions telles que : arrêt d'une pompe, fermeture d'une vanne, mise en marche d'un système de sécurité.

Les dispositifs de sécurité, extrêmement importants pour assurer le bon fonctionnement du réacteur sont de deux sortes :

– les sécurités, qui maintiennent la température et la pression dans la plage de valeurs prévue par le mode opératoire. Ces dispositifs doivent

limiter les réactions parasites et éviter surtout le risque d'explosion ou d'incendie ;
- les dispositifs d'assainissement (filtres, cyclones, condensateurs, ventilateurs) qui doivent éviter l'échappement dans l'atmosphère de produits nocifs en assurant leur récupération.

Pour le premier type de systèmes, on distingue :
- les *sécurités préventives*, ayant pour but, en cas de variation anormale de la température ou de la pression, d'arrêter l'alimentation de l'une ou de toutes les matières premières, de couper le chauffage ou le refroidissement ou encore d'actionner un signal optique ou acoustique avertissant l'excès ou le manque de produit dans le réacteur ;
- les *sécurités curatives* (disque de rupture, soupape, etc.) qui doivent protéger le personnel et l'installation en cas d'explosion.

De manière générale, l'accident survient lorsque la chaleur produite par la réaction chimique ne peut plus être intégralement évacuée par le système de refroidissement, ce qui provoque une accumulation d'énergie sous forme d'augmentation de température et de pression, qui peut mener à l'explosion.

Une évaluation du danger est nécessaire pour chaque étape du procédé, de l'arrivée des réactifs jusqu'au transport des produits, en passant par leurs stockage et leur conditionnement.

23 • CONCEPTION ET DÉVELOPPEMENT DES PROCÉDÉS

23.1 Généralités

Ayant identifié un besoin ou un marché pour un produit, il s'agit de concevoir un procédé industriel pour le fabriquer et de dessiner les installations de production à l'échelle commerciale. L'objectif économique étant fixé, la première phase consiste à rassembler des données soit en provenance du laboratoire, soit en provenance de banques de données, aujourd'hui facilement accessibles par ordinateur. Une deuxième phase consiste à étudier divers schémas de procédés possibles. Dans chaque cas, on choisit et on dimensionne les diverses unités d'opérations (réacteurs, séparateurs) qui seront associées pour constituer le schéma de circulation. Il existe des logiciels de simulation et de conception assistée par ordinateur pour effectuer les bilans et calculer les débits en présence des nombreuses boucles de recyclage. Pour chaque configuration, la meilleure solution est recherchée par optimisation (utilisation de la programmation dynamique par exemple), en intégrant toutes les contraintes technico-économiques. Le schéma de procédé définitif est déterminé dans une phase finale de sélection où entrent en jeu tous les éléments de choix techniques, économiques et commerciaux de l'entreprise. C'est alors au bureau d'études qu'il revient de dessiner le détail des appareillages et d'en réaliser l'implantation. Dans les cas les plus simples, lorsque les processus physico-chimiques mis en jeu sont bien connus, la conception du procédé à l'échelle commerciale peut se faire directement par le calcul à partir des données de base. Dans des situations plus complexes,

les Ingénieurs de développement recourent à des installations pilotes, généralement assez coûteuses, où sont mises en œuvre à plus petite échelle, mais dans des conditions réelles, certaines opérations du futur procédé. Le rôle du pilote est de vérifier la faisabilité industrielle du procédé mais aussi d'étudier les problèmes de corrosion, de fiabilité du matériel, d'instrumentation et de commande. Il permet aux opérateurs de se familiariser avec la conduite du procédé et de fabriquer des quantités significatives de produits pour des essais et l'établissement de spécifications commerciales. Mais il n'est en aucune façon un “modèle réduit” de la future installation commerciale et ne remplace pas les appareils de laboratoire spécialement conçus pour l'acquisition des données physico-chimiques de base à partir desquelles le modèle mathématique de conception finale sera élaboré.

Toutes les installations de l'industrie chimique ne sont pas réservées à la production d'un seul produit : les plus nombreuses sont polyvalentes afin de pouvoir s'adapter à la demande. Elles offrent donc la possibilité de mettre en œuvre des procédés différents. Dans certains cas exceptionnels, cette polyvalence peut être très complète (installations pilote), mais elle est coûteuse puisqu'elle complique les appareils et leur fonctionnement, et pèse sur les coûts de production.

La conception d'un procédé de fabrication et sa réalisation complète jusqu'à la production constituent un patrimoine potentiel pour les sociétés : celles-ci ont alors la possibilité de construire des unités analogues sur d'autres sites et, si l'occasion se présente, de vendre les plans ou même une installation « clés en main », c'est-à-dire prête à fonctionner.

■ Nouvelle installation (ou adaptation d'une installation existante)

Il existe deux situations que l'on rencontre dans le développement d'une unité de production. La première est la conception d'une nouvelle installation ; la seconde consiste à modifier (ou à adapter) une installation existante (*retrofit* ou *revamp*) ou de transformer des appareils de tout type au bénéfice d'une installation. Il faut savoir qu'une usine n'est pas quelque chose de figé, mais se transforme sans cesse. Dans certaines parties de l'usine, on démolit, dans d'autres on construit, ailleurs on modifie. Des procédés deviennent obsolètes, des produits disparaissent, et d'autres les remplacent.

Une fois que le besoin d'amélioration des performances d'un équipement existant a été mis en évidence, une étude de faisabilité est exécutée pour définir l'ampleur de la transformation propre à satisfaire les exigences du système.

La motivation pour adapter une installation existante peut être, par exemple, d'augmenter la capacité, de permettre des nouvelles spécifications pour un produit, de réduire les coûts opératoires, d'améliorer la sécurité, de réduire les émissions polluantes. Lorsqu'on choisit une adaptation, indépendamment de raisons, il est souhaitable d'essayer à réutiliser l'équipement disponible. Le problème qui se pose est que cet équipement ne puisse pas remplir le nouveau rôle qu'on lui attribue. D'un autre côté, si l'équipement est réutilisé, cela évitera un investissement en nouvel équipement, bien que ce qui existe ne soit toujours pas idéal pour les nouvelles fonctions.

Lorsqu'on réalise une adaptation, les connexions entre les différents éléments de l'équipement peuvent être reconfigurées, tout en ajoutant un nouvel équipement si nécessaire. Alternativement, si l'équipement existant diffère signifiant de ce qui est exigé dans l'installation à adapter, alors en outre de la reconfiguration des connexions entre les éléments, l'équipement lui-même peut être modifié. Il est évident que dans le retrofit, la conception de l'adaptation doit tenir compte des contraintes imposées par l'équipement existant. Moins il y aura des modifications, plus simple sera l'adaptation. Par conséquent, le but final de l'adaptation n'est pas toujours évident. Par exemple, si l'objectif de la modification demande une augmentation de la capacité de production de 50 %, il est nécessaire qu'au moins un élément de l'équipement puisse satisfaire à cette condition.

Il faut souligner qu'une nouvelle installation diffère de celle à adapter par le fait qu'elle permet aux ingénieurs une liberté totale dans le choix, les seules limites étant la limite de batterie et les considérations de sécurité.

23.2 Management du projet

Développer ou mettre au point un procédé industriel est une activité de création, qui a pour but de rechercher et de coordonner toutes les informations et données nécessaires à la conception, au dessin, à la construction

et au démarrage d'une unité industrielle nouvelle, en vue d'en assurer une marche économiquement rentable.

23.2.1 Phases du management

■ Schéma de procédé

Dans un procédé chimique, la transformation de la matière première dans un produit souhaité ne peut pas se faire généralement dans une seule étape. Ainsi, le processus complet est composé d'un certain nombre d'étapes qui impliquent toutes des transformations intermédiaires : réaction, séparation, mélange, changement de pression, chauffage, réfrigération, fragmentation ou agglomération des particules, etc. Une fois les étapes intermédiaires sélectées, elles doivent être interconnectées afin de réaliser la transformation.

Dès lors, la synthèse d'un procédé chimique implique deux grandes activités. Premièrement, les étapes individuelles sont définies. Dans un deuxième temps, les transformations individuelles sont interconnectées afin de former un procédé complet capable d'atteindre la transformation générale requise. Un *schéma de procédé* est la représentation symbolique des étapes du procédé avec leurs interconnexions.

Qu'il soit réalisé au niveau d'un site ou d'un projet spécifique, le schéma de procédé est une étape essentielle dans le processus de réalisation. C'est en effet à ce stade que les différents scénarios possibles sont étudiés et chiffrés en prenant en compte toutes les composantes technico-économiques du problème : contraintes industrielles, commerciales, administratives, environnementales et de sécurité. À l'issue de cette étape un scénario est dégagé pour servir de base aux étapes ultérieures et surtout servir de cadre pour l'ensemble des projets à venir à moyen et long terme au sein du périmètre couvert par le schéma directeur.

■ Étude de faisabilité

Cette étape du projet permet de définir, dans le cadre du scénario retenu lors de la phase précédente, quelles sont les alternatives possibles pour satisfaire le besoin. Cette phase peut également passer par une étude de

scénarios en terme de choix de procédé, de gamme d'appareillage, niveau d'automatisation, qualification du personnel requis mais surtout étudie le projet avec une approche du coût global de possession de l'installation projetée. En général cette étape se termine par une estimation budgétaire du projet à ± 30%.

■ Avant-projet

À ce stade la conception d'ensemble du projet peut être mise en œuvre, l'objectif précis de cette phase étant le chiffrage de l'investissement avec un niveau de précision qui fixera le niveau de détail des études d'avant-projet. Ces études portent sur l'ensemble des disciplines impliquées par le projet et peuvent permettre pour la suite d'ouvrir vers une consultation d'études de détail ou vers une réalisation clés en mains.

■ Analyse de la valeur

Pour les projets importants il est intéressant de procéder à une revue avant de lancer les études de détail. Cette revue a pour objet de vérifier le « bien fondé » des options retenues par rapport au cahier des charges du projet et de s'assurer que les solutions et technologies choisies sont bien nécessaires et suffisantes pour répondre au besoin.

■ Ingénierie du projet

L'objectif de cette phase est d'éditer tous les documents techniques et contractuels permettant la construction de l'unité projetée. C'est en général la phase la plus longue car elle nécessite d'étudier en détail chaque corps d'état impliqué et de coordonner l'ensemble. Selon les cas elle peut se prolonger, au-delà des spécifications, par de la réalisation de programme d'automatismes.

■ Achats et management des contrats de construction

À partir des documents issus de la phase d'ingénierie les dossiers d'achat et de marchés de travaux sont soumis à la concurrence et gérés jusqu'à la réception des marchandises ou des travaux.

Direction de la construction

Une fois les marchés de travaux passés les équipes de chantier prennent le relais pour organiser et gérer le chantier d'une part, et superviser techniquement les travaux d'autre part. Les managers de chantier assurent l'organisation des bases vie sur site, gestion des comptes prorata, consolidation des avancements de travaux, élimination des défauts, etc.

Démarrage - Qualification et validation

En phase terminale de construction les équipes de démarrage (bureau d'études, service chargé de l'exploitation, service chargé de la maintenance) participent aux phases de *tests à l'eau*, de qualification opérationnelle des installations et même pour la réalisation des premiers lots de produit. Au cours des opérations de démarrage, l'installation sera examinée par le comité d'hygiène et de sécurité.

23.2.2 Représentation schématique

La description d'un procédé, d'un équipement ou d'une installation à l'aide de schémas utilise un langage graphique symbolique, qui doit être commun (pour être compris de tous) aux différents métiers scientifiques qui contribuent à la conception et au développement du procédé : chimie, biochimie, physico-chimie, génie chimique, instrumentation, mécanique… mais aussi à tous les acteurs de l'entreprise, quelles que soient leurs activités ou leur niveau d'exécution et de décision.

Le langage des schémas doit être aussi universel. Les symboles graphiques, même s'il n'existe pas de norme internationale unique, doivent être suffisamment clairs et proches les uns des autres pour être utilisés et compris par tous les métiers, recherche, ingénierie, production, fabrication d'équipements… quelle que soit la langue parlée d'origine.

Les schémas sont en effet au cœur des méthodes de conception, de dimensionnement et de réalisation. Ils font partie intégrante du processus d'industrialisation, du laboratoire à l'usine, de la conception à l'exploitation et doivent être les outils employés par tous les intervenants. La qualité de cette activité est un des facteurs clés de succès à l'industrialisation.

23.2.3 Schémas de l'installation

■ Schéma bloc ou schéma fonctionnel (générale de procédé) (*Block Flow Diagram*)

Un schéma bloc décrit un procédé (en principe les étapes chimiques et physiques et les flux matières et thermiques depuis les matières premières jusqu'au produit fini) ou une unité de fabrication en utilisant des cadres rectangulaires incluant des données clefs et en indiquant les relations ou les flux reliant les différents cadres (Figure 23.1).

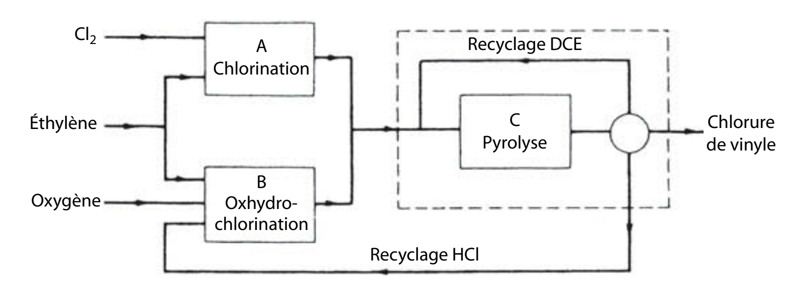


Figure 23.1 – Illustration d'un schéma blocs pour la reproduction de chlorure de vinyle à partir de l'éthylène (DCE – dichloroéthane). Bloc A : chlorination $C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2$; Bloc B : oxyhydrochlorination $C_2H_4 + 2HCl + 1/2\ O_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2 + H_2O$; Bloc C : pyrolyse $C_2H_4Cl_2 \rightarrow C_2H_3Cl_2 + HCl$.

Un cadre peut représenter différents types d'installation ou d'étapes : procédés, étape d'un procédé, opération unitaire, unité de fabrication, section d'usine, équipement, etc.

Les lignes reliant les cadres peuvent représenter des flux massiques ou énergétiques.

Les informations minimales pour un schéma bloc sont les suivantes : dénomination des cadres, dénomination des flux entrant et sortant des limites du système représenté, direction des flux entre les différents cadres. D'autres informations peuvent être ajoutées : dénomination des flux entre les cadres, débit massique des flux, débit énergétique des flux, caractéristiques opératoires, etc. On ne représente la robinetterie et

accessoires de tuyauterie, et les instruments de mesure et contrôle, que dans la mesure où ils sont jugés indispensables à la compréhension. Ce document peut aussi inclure les besoins en stockage et en moyens de réception/expédition des différents fluides, aussi bien de procédé que d'utilités.

Le schéma bloc est d'ordinaire utilisé pour donner un aperçu d'un procédé complexe ou pour effectuer des bilans massiques simples fournissant des indications générales sur la consommation ou la production de produits et d'énergies.

Un schéma plus détaillé sera classé dans la catégorie des schémas de procédé (*flowsheet process*).

■ Schéma de procédé (*flowsheet*)

Les *schémas de procédés* (ou schéma de circulation ou schéma des conditions opératoires) constituent une représentation graphique des matériels requis pour mettre en œuvre un procédé ainsi que leur disposition relative ; cette représentation graphique donne ainsi le sens de circulation des fluides, les matières premières, les produits obtenus et les conditions de fonctionnement du procédé telle que la température par exemple.

Le schéma de procédé définitif est déterminé dans une phase finale de sélection où entrent en jeu tous les éléments de choix techniques, économiques et commerciaux.

Ces schémas sont surtout utiles pour discuter d'un procédé, et pour commencer l'étude de son exploitation industrielle.

■ Schéma tuyauterie et instrumentation (*Piping and instrument diagram,* PID ou *mechanical flowsheet*)

Un *schéma tuyauterie et instrumentation* est un diagramme qui définit tous les éléments d'un procédé chimique. Il est le schéma le plus précis et le plus complet utilisé par les Ingénieurs-chimistes pour la description d'un procédé. Il se distingue du schéma de procédé par l'ajout de l'ensemble des appareils, équipements, tuyauteries, robinetterie et matériels de mesure, de contrôle et de régulation (Figure 23.2). Ce schéma donne généralement un aperçu du positionnement et de la silhouette des équipements principaux. Il précise le positionnement en hauteur, le

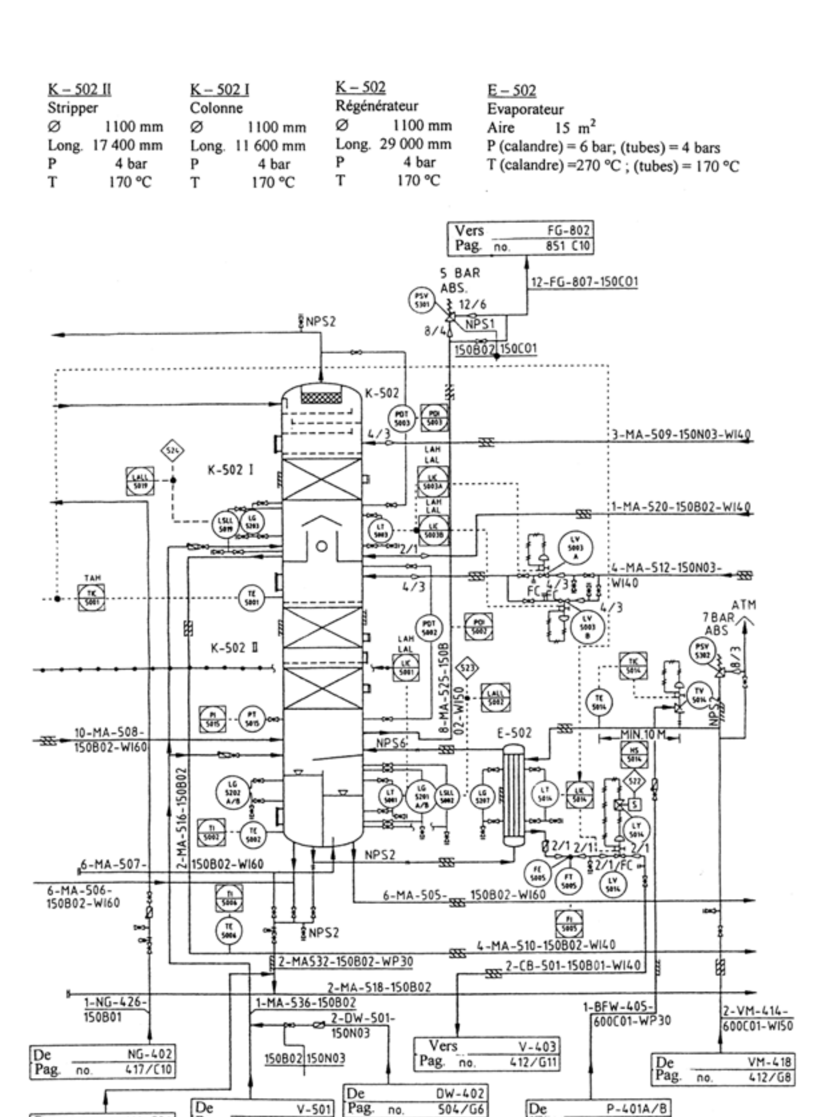


Figure 23.2 – Exemple d'un schéma P&I (section autour d'une colonne de distillation). LIC = Contrôle de niveau ; TE = indicateur local de température ; TI = indicateur de température dans la salle de contrôle ; TIC = contrôle de température.

dimensionnement et les principales spécifications de tous les autres équipements. Il spécifie les exigences en matière d'isolation ou de traçage (réchauffage) des lignes, tuyauteries et robinetteries. Outre le repérage complet des équipements et lignes, ce plan fournit des informations liées au procédé mis en œuvre (sens de circulation, pentes, etc.).

23.2.4 Autres schémas et plans

■ Limite de batterie (*battery limit*)

Contour géographique, physique ou théorique, d'un ouvrage. La limite de batterie est définie de façon à identifier avec précision les limites de services, de fournitures et de responsabilités des parties à un contrat d'ingénierie.

■ Plan d'implantation (*plot plan*)

Lorsque la réalisation d'une usine chimique est décidée, un projet d'installation doit être établi sur lequel sont portés les emplacements, les poids et les dimensions d'encombrement de tous les appareils en ordre de marche de façon que les constructeurs des bâtiments puissent disposer de tous les éléments pour le calcul des fondations et des charpentes. Ces schémas, qui portent en général le nom de schémas d'implantation (Figure 23.3), sont constitués par des vues des différents niveaux des bâtiments ou charpentes, établies comme indiqué ci-dessus, mais sur lesquelles sont également indiqués les passages réservés pour des tuyauteries, des câbles électriques, le matériel de lutte contre l'incendie, les dispositions de sécurité, etc.

■ Plan guide (*guide drawing*)

Plan établi par l'ingénierie ou le maître d'ouvrage pour permettre à des bureaux spécialisés et à des entreprises de réaliser les plans d'exécution relatifs à leur spécialité. Il doit suivre les mêmes impératifs de coordination avec les autres intervenants que les plans d'exécution. Il existe ainsi des plans guides de fondations, de bâtiments et de structures, de tuyauteries, etc.

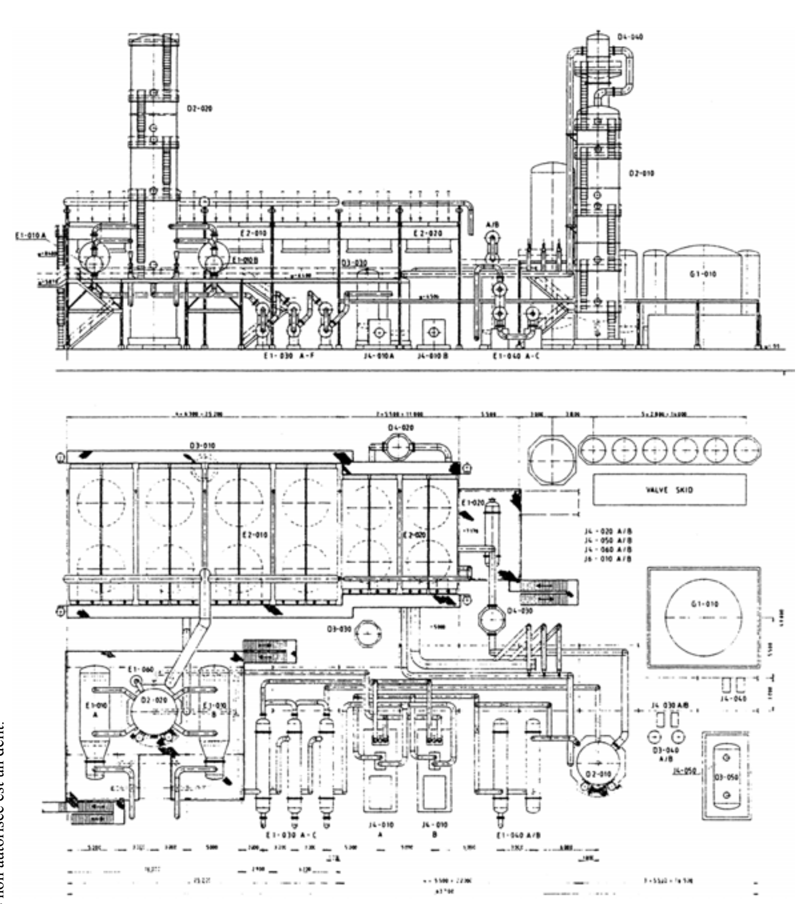


Figure 23.3 – Plan général d'implantation pour une installation pétrochimique.

La portée des plans guide doit toujours contractuellement clarifiée car il s'agit d'une source fréquente de litige.

■ Dessin de disposition (*layout drawing*)

Vues en plan et élévations représentant succinctement pour un ouvrage ou une unité de production les positions cotées et encombrements des équipements, structures principales et bâtiments par rapport aux axes et aux niveaux de référence.

■ Plan des cheminements principaux (*main routing drawing*)

Ce plan désigne des vues en plan de parcours de tuyauteries, de gaine, de canaux et de câbles ; ces dessins, exécutés à partir des plans d'implantation permettent de s'assurer que les traces choisies sont réalisables. Ils servent de base pour les plans de préfabrication et de montage, et pour réaliser les calculs préliminaires thermiques, mécaniques et de pertes de charge. Ils comprennent :

– la représentation des tuyauteries et des câbles ;
– tous les équipements s'intercalant sur ceux-ci (vannes, robinets, clapets, filtres, appareillages, etc.).

La cotation précise en outre :

– l'implantation des équipements par rapport aux axes principaux de l'installation ;
– l'implantation des axes de nappes de câbles et de tuyauteries, de robinetterie, des piquages, accessoires et appareillages.

Ces plans comportent tous les repérages des équipements et permettent le regroupement avec les schémas et nomenclatures, ainsi que les charges statiques correspondantes ; ils ne peuvent pas servir de base à l'établissement des isométriques.

■ Plan d'installation de tuyauterie (*piping layout*)

Étude de conception de l'installation de tuyauterie élaborée à partir du plan implantation et de PID's. Dans cette étude figure le tracé des tuyauteries qui détermine les positions et l'élévation exactes des fondations, superstructures en béton, structures métalliques, pipe rack (ensemble de tuyauteries aériennes regroupées sur un cheminement commun), en tenant compte de tous les accès nécessaires, des passages et la manutention.

Les tuyauteries y sont dessinées « vues en plan », avec éventuellement des vues partielles en élévation ; la cotation y est limitée à la bonne compréhension du dessin, la cotation détaillée propre à chaque tuyauterie étant indiquée sur l'isométrie correspondante qui en découle.

Afin de faciliter la fabrication et le montage, il est nécessaire de représenter les tuyauteries sous la forme d'une *isométrie*, où le tracé de la ligne est dévissé en plusieurs tronçons (membres) repérés dans un système d'axes rectangulaires. La perspective isométrique permet de représenter avec une seule vue (feuille de dessin) les trois plans de l'espace : horizontal, de profil et frontal. Le dessin est réalisé avec un canevas imprimé dont les lignes forment entre elles trois angles égaux de 120 ° ; d'où le nom d'isométrique.

Sur chaque isométrie, on peut lire la longueur et le diamètre de la conduite ou de divers éléments constituant la tuyauterie, le matériau, l'épaisseur de la couche d'isolation si ça existe, les connexions, les supports et évidemment le numéro de position dans la liste d'ensemble (Figure 23.4).

Pour des installations plus complexes, la représentation isométrique est de plus en plus remplacée par des *maquettes*, qui permettent une étude sûre de la meilleure disposition à donner aux différents éléments de l'installation.

Remarque

Tous les schémas et les spécifications ci-dessus sont en général accompagnés de divers cahiers des charges dont le maître d'œuvre de l'usine doit tenir compte pour l'approvisionnement en matériel ou en matériaux de construction. Ce cahier des charges qui, dans la construction des bâtiments et en travaux publics, est d'un usage général, est également très utilisé dans l'industrie pétrolière et dans l'industrie pétrochimique. Son usage tend à se généraliser dans l'industrie chimique, ne serait-ce que pour définir les conditions de recette des matériaux de construction nobles, pour le matériel servant à la réalisation des opérations unitaires, pour l'isolation, pour les revêtements anti-corrosion, etc.

■ Traitement des effluents

Il faut ajouter à tous ces schémas celui ou ceux qui peuvent concerner le traitement des effluents. À l'heure actuelle, il n'y a pas d'usines

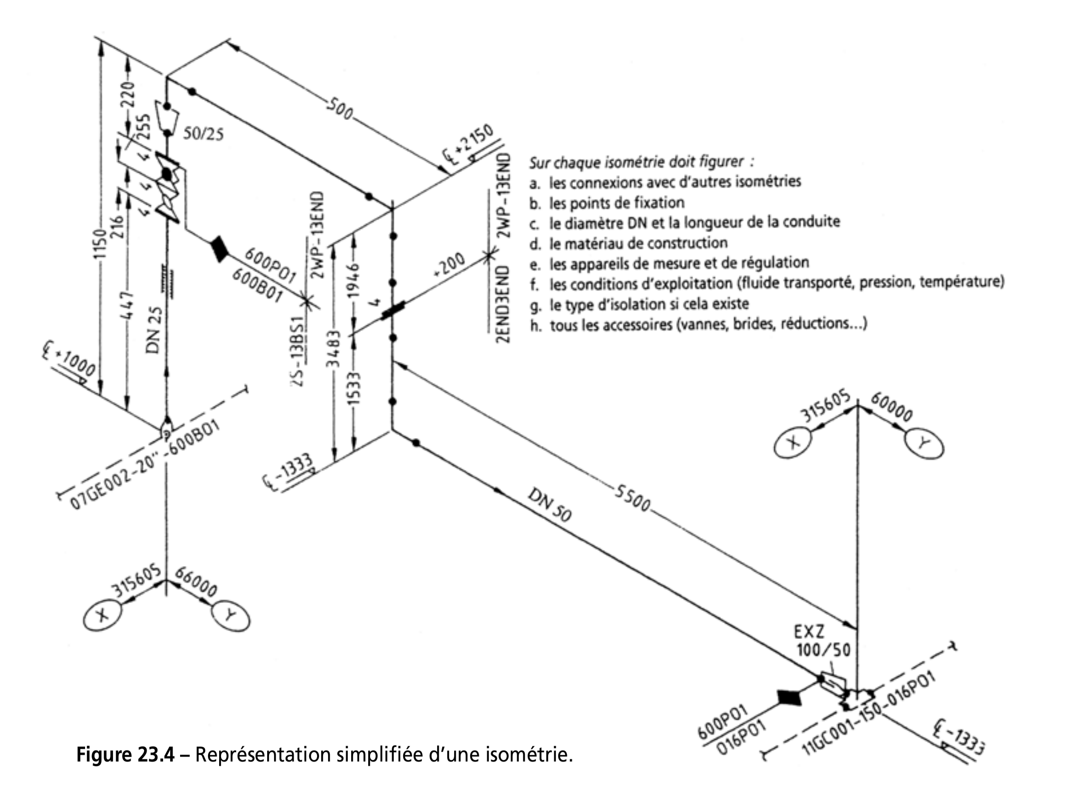


Figure 23.4 – Représentation simplifiée d'une isométrie.

chimiques sans effluents, soit sous forme d'eaux résiduaires, soit sous forme de résidus devant être évacués de façon à ne pas souiller l'usine ou son environnement immédiat. On est donc amené, dans chaque usine chimique, à organiser le traitement des effluents. Celui-ci peut se traduire par :

– un traitement de produits liquides non combustibles tels que les eaux résiduaires souillées par des produits chimiques et qui peuvent faire l'objet d'un traitement biologique par exemple ;
– un traitement d'effluents chimiques liquides ou pâteux ou mêmes solides, ce traitement pouvant être soit chimique, soit thermique. Le traitement thermique consiste le plus souvent dans une combustion ou une incinération des effluents chimiques. C'est le plus efficace quand il peut être appliqué car il provoque la dispersion, dans des conditions de salubrité intéressantes, d'une quantité importante de produits nocifs.

De grandes précautions doivent être prises d'ailleurs pour l'incinération de ces produits (contrôle de la toxicité des gaz) mais, d'un autre côté, il est possible que la combustion de ces produits conduise à une récupération de chaleur non négligeable.

23.2.5 Ingénierie de procédé

■ Ingénierie de base (*Front-end Engineering Design, FEED*)

L'ingénierie de base couvre, en amont des services d'ingénierie de détail, les services d'étude ayant pour objet de finaliser les études de procédé d'installations concernées par un projet. Cette finalisation peut intervenir soit sur la base d'un dossier de procédé établi par un bailleur de licence soit à partir d'un procédé disponible dans le domaine public.

Les services d'ingénierie de base comprennent notamment l'établissement :

– de bilans matière, bilans thermiques et bilans utilités, des plans de circulation des fluides ;
– des listes de lignes et d'équipement ;
– des spécifications procédé des équipements et matériels et des instruments.

Dans le cas où le dossier de procédé est fourni par un bailleur de licence, le retard du bailleur de licence dans l'émission de commentaires relevant de sa compétence peut avoir des incidences notables sur la réalisation du projet en termes de coût et de détails et entraîner des discussions entre maître d'ouvrage à propos de reprise de l'ingénierie de détail voire même de la modification d'équipements ou de travaux en cours de réalisation ou réalisés.

■ Ingénierie de détail (*Detailed Engineering*)

L'ingénierie de détail couvre l'ensemble des services d'études relatifs à la réalisation, l'utilisation et l'entretien d'installations concernées par un projet tel que notamment l'établissement :

- des plans et documents de conception et d'implantation des installations ;
- des spécifications techniques des équipements et matériel et des travaux ;
- des appels d'offres et des commandes de matériel et d'équipements ;
- des plans d'installation tuyauterie, d'instrumentation, d'électricité, de génie civil ;
- des plans de détail de tuyauterie (isométriques, sketch, supports, calculs de flexibilité, etc.) ;
- des plans de détail d'instrumentation, d'électricité, de mécanique, des structures métalliques, de chaudronnerie, de génie civil, etc. ;
- des plans et documents techniques relatifs à toute demande d'autorisation et de permis (y compris permis de construire et demande) et à toute déclaration et tout certificat aux fins du projet ;
- des plans et dossiers "tels que construits" et manuels de fin d'affaire ;
- la vérification des plans, notes de calcul et notices des sous-traitants ;
- la mise à jour (notamment référencement des équipements) et le cas échéant la traduction des schémas de principe des bailleurs de licence.

23.2.6 Procédure de dimensionnement

Le premier appareil à dimensionner est le réacteur, car les performances ont une incidence sur le reste de l'installation. En effet, si les performances du réacteur sont médiocres (sélectivité, rendement, etc.), il faudra mieux

préparer les courants entrants et envisager vraisemblablement des recyclages de produits n'ayant pas réagi. En outre, on obtiendra, en sortie du réacteur, des mélanges dont il faudra séparer les divers constituants si l'on veut obtenir le produit principal avec la pureté souhaitée.

Ayant dimensionné le réacteur et défini ses performances, l'étape suivante consiste à déterminer les appareils dans lesquels s'effectuent la séparation des produits et le système de recyclage.

Le réacteur et l'ensemble séparation-système recyclage définissent les utilités (moyens de chauffage, refroidissement, etc.). Le réseau d'échangeurs de chaleur vient par la suite ; les utilités qui ne peuvent pas être assurées par la récupération dictent le nécessaire de chauffage et/ou froid extérieur (fours, vapeur, eau de refroidissement, réfrigérant, etc.). Ainsi

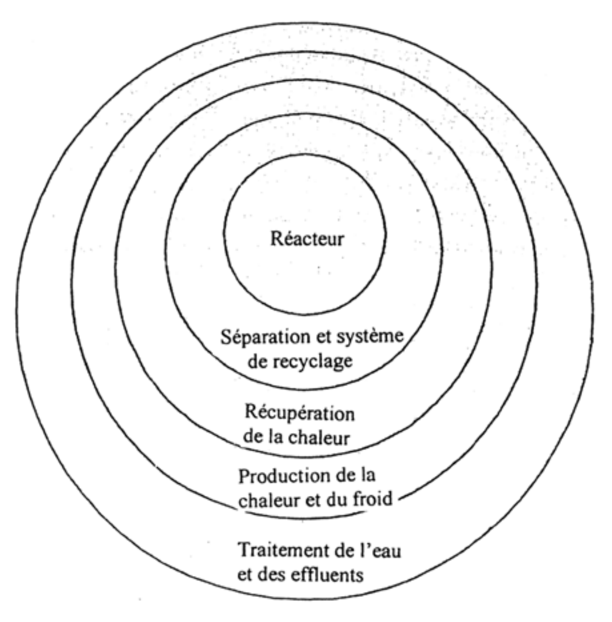


Figure 23.5 – Hiérarchisation des étapes pour une procédure de dimensionnement (*Onion Diagram*).

la sélection et la conception des utilités suivent l'étape de conception du système de récupération de la chaleur. La sélection et la conception des utilités deviennent plus complexes si le procédé implique plusieurs ateliers ou plusieurs installations, et fait donc l'objet d'une distribution.

Le procédé et les utilités ont besoin d'eau, par exemple pour la production de la vapeur ; eau qui va générer des effluents qui devront être traités avant leur rejet dans le milieu environnemental. Dès lors, l'eau et le système de traitement des effluents doivent être considérés aussi bien au niveau du site qu'au niveau du procédé

Une telle hiérarchie peut se représenter symboliquement par les couches d'un « oignon diagramme », comme sur la figure 23.5 [2].

Si le procédé n'exige pas un réacteur, par exemple juste une opération de séparation, alors la conception du procédé démarre avec le système de séparation.

23.3 Machines et équipements

23.3.1 Tuyauteries et robinetteries

Une *ligne de tuyauterie* est un ensemble fonctionnel, aérien, enterré ou une mixture de deux ; formé par des tubes, raccords, robinetterie et autres accessoires, ayant pour but le transport et l'alimentation en fluide (pour différentes conditions de concentration, température et pression) d'un point d'utilisation ou d'évacuation (usine, atelier ou une installation), à partir d'un point de prélèvement (réservoir ou d'une autre installation, par exemple une chaudière pour la conduite à vapeur).

On distingue sous le nom de *robinetterie* l'ensemble des appareils que l'on place sur une capacité contenant un fluide permettant de modifier, de maintenir ou d'interrompre le débit du fluide. On peut classifier les appareils suivant leur rôle opérationnel sur une installation. Les principales fonctions sont :

– le sectionnement (alimentation, sectionnement en ligne, vidange…) ;
– le réglage (de débit, de la perte de charge) ;
– la distribution (robinet à tournant, électrovanne…) ;
– la sécurité active (soupape de sécurité, disque de rupture) ;
– l'anti-retour (clapets) ;

– la mesure (manomètre, débitmètre, thermomètre, analyseur…) ;
– autres fonctions (anti-bélier, éjecteur…).

Étant donné que la manutention des fluides à travers une tuyauterie est d'autant plus économique que la quantité transportée est plus importante, il a été réalisé une très grande diversité de types de tuyau, la diversité étant fonction de la nature, les caractéristiques des fluides véhiculés et des conditions de transport. C'est le type de fluide transporté (eau, vapeur, gaz, saumure, huiles, fluides de production, produits solides pulvérulents, suspensions, etc.) qui détermine :

– la qualité des composants (nuances d'acier et de joint) par sa composition chimique, sa température et son état (solide, liquide ou gazeux) ;
– le dimensionnement de la tuyauterie : diamètres (par sa vitesse et son débit), épaisseurs et séries de brides (par sa pression et sa température).

L'objectif d'une étude d'installation de tuyauterie est de préparer tous les dessins et plans ainsi que les spécifications nécessaires (matériaux utilisés, dimensionnement mécanique, etc.) à l'achat et à l'agencement d'une ligne de tuyauterie. Il est important de prévoir sur ces documents :

– l'incidence des *impératifs procédés* sur le tracé de la tuyauterie (pente, longueur mini ou maxi, absence de point haut ou de point bas,…) ;
– cheminement en nappe et environnement des équipements ;
– accessibilité du matériel, espaces libres, sécurité d'intervention ;
– éléments d'instrumentation intégrés aux réseaux de tuyauterie et aux capacités ;
– isolation thermique.

La fabrication et le montage de la tuyauterie, à partir d'un dessin d'implantation d'équipements (Figure 23.6) doivent tenir aussi compte du comportement des tuyauteries sous l'action de leur poids et des charges extérieures et sous l'action de la température. Il faut également déterminer la portée maximale entre supports et choix du type de support le plus adapté à une condition de chargement donnée. La fiabilité mécanique peut être une approche intéressante pour juger de la sécurité d'installations industrielles et en particulier du degré de confiance que

l'on peut accorder à des structures dimensionnées selon les règles traditionnelles.

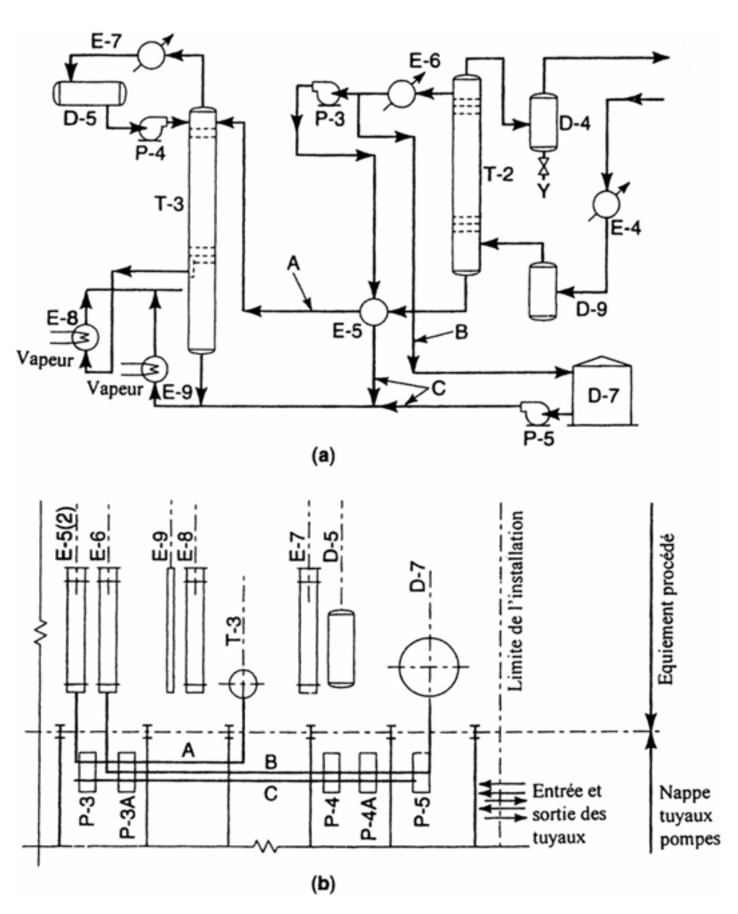


Figure 23.6 – Représentation des lignes de tuyauterie.
a) schéma de procédé ; b) plan d'implantation
(E – évaporateur ; D – décanteur ; P – pompe).

La conception d'un réseau de tuyauterie peut commencer une fois que les documents suivants sont disponibles :

– les standards et codes de construction ;
– le schéma tuyauterie et instrumentation P&I ;
– le plan d'implantation de l'installation ;
– le guide des dessins pour les appareils et machines (rôle et description) ;
– le plan de génie civil et de structure métallique ;
– l'emplacement de la salle de contrôle-commande et l'alimentation en courant électrique.

23.3.2 Machines et appareils

Les *appareils*, essentiellement étanches et pouvant être soumis à l'action des flammes ou de systèmes de chauffage les plus divers sont destinés à contenir, transporter ou transformer des produits solides, liquides ou gazeux, de toute nature et à des conditions de pression et de température les plus variées. Une *machine* évoque toujours un fonctionnement dynamique, par opposition à un appareil avec lequel il ne faut pas le confondre, ce dernier ayant généralement un comportement statique.

Toutes les données importantes concernant les appareils (par exemple : échangeurs de chaleur, réacteurs, colonnes, réservoirs) et machines (pompes, compresseurs, ventilateurs, turbines) sont spécifiées par l'ingénierie de base. Les documents de spécification préparées à cette occasion contiennent essentiellement des informations sur toutes les dimensionnes, pressions, températures, quantités, matériaux de construction, etc., et ceci est valable pour chaque pièce ou élément de l'appareil ou de la machine.

Dans l'ingénierie de détail, les ingénieurs spécialistes en mécanique complètent ces informations. Le résultat de ce travail est un set de spécifications sous la forme de dessins et descriptifs, qui permettent aux fabricants d'équipements de faire des offres pour les appareils et machines.

Les ingénieurs en équipement préparent ce que l'on appelle le *guide des dessins*, des dessins à l'échelle indiquant toutes les dimensions exigées par le procédé (par exemple, nombre et diamètre des plateaux d'une colonne de rectification, distance entre plateaux, hauteur totale de la colonne). Toutes les dimensions de gabarit nécessaires au transport sur site sont aussi mon-

trées. Brides ou autres données importantes sont également attachées au guide des dessins (Figure 23.7). L'épaisseur des parois est estimée de manière que le poids de l'appareil puisse être calculé. Le nombre et les dimensions des tubulures, et fréquemment leur élévation, sont fixés. L'orientation horizontale des tubulures est déterminée plus tard lorsque la position exacte peut être établie par la configuration de la tuyauterie.

La spécification et l'acquisition des machines sont similaires à celles concernant les appareils. Cependant, à la différence des appareils qui sont la plupart du temps construits sur mesure, donc conçus individuellement, on essaie d'utiliser soit des machines de série, soit, à la limite, des machines qui existent déjà dans le stock de l'usine. Il y a deux raisons à cela : minimiser les coûts d'ingénierie et maintenir bas le prix d'achat.

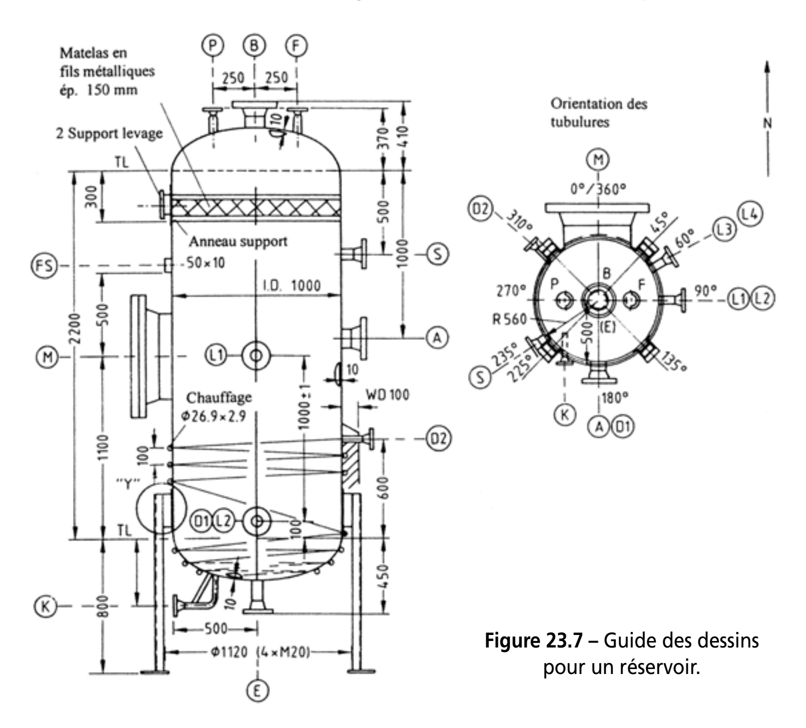


Figure 23.7 – Guide des dessins pour un réservoir.

23.3.3 Services généraux

Sous ce vocable d'*utilités*, on désigne la production et la distribution des moyens de chauffage, de refroidissement, de l'énergie électrique, lorsque ces moyens sont utilisés pour plusieurs ateliers ou plusieurs installations, et font donc l'objet d'une distribution. Plus concrètement, on trouve généralement :

La chaufferie, dans laquelle on produit de la *vapeur*, souvent sous forte pression de façon à produire de l'énergie électrique dans un turboalternateur tout en détendant la vapeur à une pression correspondant aux besoins pour le chauffage (souvent 6 à 12 bars). L'électricité ainsi produite sert généralement d'appoint, et permet la marche des installations dont l'arrêt aurait de très graves conséquences en cas d'interruption des fournitures du réseau.

La purification de l'eau utilisée dans les chaudières est intégrée à l'activité de la chaufferie, ainsi que le réseau de distribution de la vapeur.

Un poste de transformation recevant du *courant électrique* sous haute tension, et l'amenant à sa tension d'utilisation (380-220 volts) ainsi que le réseau de distribution. L'électricité est essentiellement utilisée pour le fonctionnement des moteurs, mais elle l'est aussi pour l'instrumentation, l'éclairage et de plus en plus pour le chauffage.

Les installations de captation, d'épuration, de distribution et éventuellement de reyclage de l'*eau*. Il y a généralement deux réseaux de distribution distincts : de l'eau très sommairement épurée destinée à la réfrigération indirecte, et de l'eau plus épurée, destinée aux usages chimiques. Cette eau peut être suffisamment épurée pour être utilisée

Par le personnel (cuisine, boisson, douches…) ou bien il peut exister une distribution supplémentaire d'eau ayant la qualité requise pour cet usage.

Les installations de production et de distribution de *froid* lorsqu'elles existent (eau refroidie, eau glacée, saumure).

La production et la distribution de vide, et notamment le *vide* qui sert à la manipulation des liquides (le vide utilisé pour la distillation ou la rectification par exemple, est généralement directement intégré aux installations de production).

La production et la distribution *d'air comprimé*. L'air comprimé est utilisé pour le mouvement des liquides, pour l'obtention d'air instrument utilisé en régulation pneumatique, et, accessoirement, pour réaliser des mélanges, et actionner des moteurs, des vannes ou des vérins pneumatiques.

La production et la distribution d'un *gaz inerte* (généralement de l'azote). L'azote, dont la molécule présente une très grande stabilité grâce à son énergie de liaison extrêmement élevée, est destiné à réduire la teneur en oxygène en deçà du « cap » de la zone d'inflammabilité.

23.3.4 Choix du matériel pour les opérations unitaires

Le choix du matériau est influencé, à part les modalités de travail, également par la nature des substances à transformer. On a remarqué que le contact est plus intime, donc la vitesse de réaction plus grande en général, pour des produits à l'état gazeux que pour ces mêmes substances à l'état liquide. On est conduit à la même observation pour l'état liquide par rapport à l'état solide. C'est pourquoi on préfère assez souvent les réactions en phase gazeuse à celles en phase liquide et les réactions en phase liquide à celles en phase solide. Si c'est possible, on peut porter à l'état liquide, c'est-à-dire sous forme fondue ou sous forme de solution, les produits qui normalement, se présentent sous la forme solide.

Dans la mise en œuvre des matières premières sous forme gazeuse, on peut également faire intervenir la pression.

Finalement, on constate, en ce qui concerne l'appareillage, que certains types d'appareils conviennent pour de très nombreux processus chimiques. On retrouve ainsi, dans bien des procédés, les mêmes compresseurs de gaz, les mêmes pompes, les mêmes échangeurs de chaleur, les mêmes cuves à réaction ou les mêmes formes de réacteur contenant du catalyseur. De même, on rencontre dans de très nombreux processus chimiques les mêmes matériaux suivant que les matières premières ou les produits intermédiaires sont fortement, moyennement ou pas corrosifs. On retrouve ainsi les appareils en acier inox, les appareils en acier ordinaire, en tantale, en verre, en matériau avec revêtement céramique, le titane, les matières plastiques, etc. Tous ces matériels ou matériaux pour les différentes opérations unitaires de l'industrie chimique sont fabriqués en série. On peut également, dans certaines industries qui se sont considérablement

développées depuis un certain nombre d'années, trouver des ensembles homogènes pour la réalisation de certaines fabrications, ensembles qui constituent à eux seuls de véritables petites unités de fabrication, construites en série par certaines maisons spécialisées. On construit ainsi actuellement des groupes ou unités entiers dans lesquels sont prévues, outre les opérations principales, également les opérations devant éventuellement être effectuées en amont ou en aval de celles-ci, avec des dimensions et des réglages adaptables aux différentes conditions de travail. Par ces moyens, on peut arriver à une extension, et avec une coordination suffisante du travail en série, à une diminution des prix de revient, à une application plus étendue des systèmes de contrôle, de mesure, de réglage automatiques. Ils ne devront plus être étudiés cas par cas, puisqu'ils feront partie d'un groupe d'opérations unitaires ; par conséquent, il suffira d'une seule étude pour tous les cas semblables.

23.4 Installations pilote et extrapolation des résultats

Avant d'entreprendre le projet et la réalisation d'une installation compliquée et coûteuse, il est souhaitable de recourir à la méthode de *similitude.* Il faut réaliser la similitude parfaite des champs de vitesse, de température, de pression et de concentration entre les deux échelles. Dans une première étape on procède à des essais expérimentaux sur un modèle (pilote) à échelle réduite, cette manière de faire permettant de déterminer le type et la forme de l'appareil, les paramètres et les conditions de fonctionnement, afin de prévoir les performances du système réel.

Dans une seconde étape, on extrapole les données expérimentales et le comportement du modèle sur le système grandeur nature (industriel), sur la base de diverses égalités, appelées *critères de similitude*, écrites pour le modèle et pour le prototype.

La similitude complète est en général impossible dans la pratique, car elle conduirait à des essais impossibles à réaliser. Comme certains facteurs sont moins importants que d'autres, ils puissent être négligés. On choisit alors les similitudes les plus importantes pour chaque cas particulier et on applique ainsi une *similitude restreinte*.

23.4.1 Unité pilote

Dans les cas les plus simples, lorsque les processus physico-chimiques mis en jeu sont bien connus, la conception du procédé à l'échelle commerciale peut se faire directement par le calcul à partir des données de base. Bien que le mode de collecte des données relatives aux produits se soit amélioré et élargi, l'acquisition de données réalistes concernant l'équilibre des phases est encore souvent problématique. C'est la raison pour laquelle, dans des situations plus complexes, les Ingénieurs de développement recourent à des *unités pilotes* (ou simplement « pilote »), généralement assez coûteuses, où sont mises en œuvre à plus petite échelle, mais dans des conditions réelles, certaines opérations du futur procédé. Le rôle du pilote est de vérifier la faisabilité industrielle du procédé mais aussi d'étudier les problèmes de corrosion, de fiabilité du matériel, d'instrumentation et de commande. Il permet aux opérateurs de se familiariser avec la conduite du procédé et de fabriquer des quantités significatives de produits pour des essais et l'établissement de spécifications commerciales. Les essais pilote sont également recommandés lorsqu'il s'agit d'optimiser des processus existant déjà. Et, bien sûr, le pilote donne la possibilité de faire des erreurs dont les conséquences financières ne sont pas catastrophiques, et de les corriger.

Cependant, le prix est assez élevé puisqu'il atteint normalement jusqu'à 10 % du prix de l'installation industrielle. Cela peut sembler beaucoup ; en réalité, c'est peu comparé aux pertes de produits et de temps qu'entraîneraient les problèmes et erreurs de démarrage de l'installation industrielle. Les principales raisons du prix de revient « élevé » du pilote sont le coût de l'appareillage, son instrumentation, la nécessité d'avoir un personnel spécialisé, l'approvisionnement en matières premières et le coût de traitement des produits obtenus.

L'installation pilote, qui doit être considérée comme une réduction de l'unité finale de production et non pas comme une extrapolation de l'équipement de laboratoire, est un dispositif expérimental dont une partie au moins a un fonctionnement représentatif de la partie qui lui correspondra dans l'unité industrielle. Par fonctionnement représentatif, on entend un fonctionnement soit identique, soit transposable grâce à l'utilisation d'un modèle mathématique de cette partie de l'unité. Le pilote

apparaît alors comme un outil permettant d'étudier simultanément les phénomènes physiques d'une part et chimiques d'autre part. En particulier, il est indispensable pour mesurer l'ampleur des interactions possibles entre ces deux types de phénomènes. C'est en ce sens qu'il est important que le pilote soit représentatif, et c'est là que réside souvent la difficulté. L'unité pilote pourra souvent être de faible taille, car ce n'est pas d'elle qu'on attend les données pour extrapolation. On pourra donc choisir sa taille en fonction de certaines contraintes matérielles, tout en cherchant à minimiser le coût global de l'opération (construction + fonctionnement). À ce stade il faut noter que le vocable « extrapolation », tel que nous l'entendons, ne correspond pas uniquement à un changement de la taille de l'équipement réalisé par multiplication des dimensions caractéristiques par un facteur > à 1, dans beaucoup de cas on procède à une transposition venant modifier la structure du système. Cette manière de procéder est souvent dictée par les contraintes inhérentes à l'expérimentation à petite échelle, qui parfois interdisent d'avoir des pilotes qui soient l'image fidèle des appareillages utilisables industriellement.

23.4.2 Principe de l'extrapolation

L'extrapolation ou changement d'échelle est une difficulté à laquelle tout industriel est régulièrement confronté. Au niveau de la phase de développement, les conditions de fonctionnement et le choix de l'équipement sont déterminés pour conduire à une qualité de produit répondant aux spécifications préalablement fixées. L'augmentation des volumes traités pour le passage en phase de production va souvent nécessiter un accroissement de la taille de l'appareil. Toute la problématique réside dans le choix des nouvelles dimensions de cet appareil et dans la détermination de ses conditions opératoires qui vont être indispensables pour conserver une quantité de produit la plus proche possible de celle obtenue à petite échelle.

Problème central du génie chimique, le changement d'échelle est un ensemble de techniques de calcul qui permettent d'extrapoler les résultats (dimensions et performances) obtenus sur un petit appareil (réacteur, colonne de séparation, mélangeur) de laboratoire à la prévision du

fonctionnement d'un appareil plus gros (*scale-up*). La même démarche permet de tenir compte des résultats enregistrés en production pour les essais d'amélioration d'un procédé sur un appareil pilote (*scale-down*).

Toute extrapolation d'un système est basée sur le principe de la similitude géométrique qui repose sur la conservation des rapports des dimensions aux deux échelles pilote et industrielle. On peut comparer cette démarche à un agrandissement, un zoom qui serait effectué depuis la taille pilote jusqu'à la taille industrielle. Dans la mesure du possible, on gardera le même type et la même géométrie des divers éléments. Les rapports géométriques et d'implantation sont reliés par le *facteur d'échelle* k :

$$k = A_2/A_1 = B_2/B_1 = \ldots$$

Il est difficile d'établir avec quel facteur d'échelle on doit travailler ; on cite souvent des facteurs d'extrapolation compris entre 5 et 15, mais des facteurs 100 ne sont pas inconnus ! En fait, c'est le matériel dont on dispose qui fixe les dimensions de l'installation pilote.

23.5 Optimisation des procédés

23.5.1 Modélisation

Le développement des sciences du génie chimique a nécessité la mise au point de méthodes de modélisation particulières, en raison des singularités et des spécificités des systèmes physico-chimiques industriels : complexité des processus chimiques et biologiques élémentaires, non-linéarités et couplages irréductibles (entre réaction et diffusion de matière et de chaleur), répartition spatiale des paramètres, importance des régimes transitoires, instabilités intrinsèques, etc. La *modélisation* est une démarche qui permet, à partir de faits expérimentaux, de construire un outil mathématique reliant les sorties d'un système à ses entrées. On entend par *système* une structure physique prise de manière isolée ; un cristallisoir, un réacteur chimique, un atelier, etc. représentant autant d'exemples. Ses entrées sont les paramètres qui agissent sur son comportement. Elles peuvent être contrôlées ou non. Ses sorties sont les paramètres résultant des valeurs données aux entrées. Pour illustrer cette notion, considérons

un réacteur agité adiabatique fonctionnant en régime permanent dans lequel se produit une réaction chimique A _ B. Les variables d'entrée du système sont le débit de charge, la concentration de A, la température du réacteur, le volume du réacteur ; les variables de sortie sont le taux de conversion de A en B ou bien les concentrations de chaque constituant et la température de sortie.

La modélisation permet de :

– prédire les performances des ouvrages avant construction ou réhabilitation ;
– réduire le nombre, la durée et les coûts des essais expérimentaux ;
– réduire les coûts de construction et d'exploitation des procédés.

L'avantage principal de la modélisation est qu'elle permet de refaire « virtuellement » et à volonté une expérience en modifiant les données opératoires et géométriques. Ainsi, il est possible de tester différents scénarios sans contrainte d'échelles (pilote, prototype, ouvrage industriel) et de faisabilité.

Dans certains cas, la nécessité de disposer de modèles de tendance à mi-chemin entre les modèles analytiques détaillés et les modèles en « boîte noire » des automaticiens a conduit à une véritable avance conceptuelle et à un niveau de compréhension supérieur du système. La dynamique des systèmes et la modélisation sont également indispensables à l'acquisition et au traitement des données, ainsi qu'à l'automatisation et à la commande des procédés (instrumentation, régulation, asservissement), qui sont aujourd'hui des domaines clés du génie chimique.

23.5.2 Simulation

Depuis longtemps déjà, on utilise l'ordinateur dans la conception de l'ensemble du procédé pour la *simulation*, c'est-à-dire pour représenter artificiellement un fonctionnement réel

La simulation des procédés est un outil qui permet à l'ingénieur de résoudre une grande variété de problèmes qui se présentent à chaque étape du développement, de la conception, du fonctionnement ou de l'amélioration du procédé. Parmi ces problèmes, il peut s'agir de : résoudre des équations de bilan matière et énergie pour chacun des réacteurs et

chacune des opérations unitaires impliqués ; calculer les caractéristiques des courants en tout point de l'installation ; déterminer des éléments nécessaires au calcul complet de l'ensemble ; estimer les coûts et profits, éventuellement optimiser les conditions de fonctionnement. Ce genre de simulation peut être réalisé à l'aide d'un programme contenant des données spécifiques au problème, des calculs de propriété physiques, des modèles d'opérations unitaires et/ou de réacteurs et des techniques de résolution numérique. La démarche pour résoudre ce genre de problèmes correspond à une approche *séquentielle-modulaire* c'est-à-dire qu'à chaque opération unitaire correspond un sous-programme auquel on fournit des variables d'entrée (courants d'alimentation, conditions opératoires) et sont calculés les variables de sortie (courants de sortie).

Cette simulation assistée par ordinateur présente beaucoup d'avantages pour l'utilisateur ; par exemple il est possible d'introduire dans l'unité modélisée les modifications des paramètres soit d'entrée soit de fonctionnement et de chercher dans quelle mesure les propriétés du produit recherché s'améliorent ou l'énergie nécessaire à sa production est réduite. La simulation présente un autre atout : elle permet de tester le comportement des réacteurs en cas d'incident, d'évaluer les conséquences des modifications et de former les futurs utilisateurs des installations.

23.6 Contrôle - commande des procédés

23.6.1 Généralités

La conduite d'une opération chimique implique la connaissance et la maîtrise de certains paramètres tels que la pression, la température, le débit, la concentration, etc. On est donc amené à effectuer des « mesures » pour obtenir certaines connaissances indispensables avant d'entreprendre une quelconque action. Ce contrôle sera obtenu par l'intermédiaire d'appareillages spécifiques. Ce sont ces informations qui vont nous permettre de : quantifier ; comparer et vérifier ; dupliquer, recopier, répéter. Ces informations peuvent être locales ou renvoyés en salle de contrôle.

En salle de contrôle on peut accéder à ces informations sur :

– des indicateurs ;

– des enregistreurs ;

– des écrans des consoles sur différentes vues spécifiques :
- synoptiques,
- groupes de travail,
- vues de détail,
- alarmes,
- historiques.

De façon analogue, les commandes nécessaires à la conduite du procédé s'effectuent soit sur le site, à proximité de l'appareillage, soit à partir de la salle de contrôle-commande, en manuel ou de façon automatique, programmé sur des ordinateurs (régulation numérique).

L'objectif global de la régulation peut se résume par ces trois mots clefs : mesurer ; comparer ; corriger. La traditionnelle salle de contrôle a laissé la place à un poste informatisé, le système numérique de contrôle et de commande. Sur son écran s'affiche, à la demande de l'opérateur, toute une partie du schéma de l'installation avec l'état de chaque élément contrôlé (position des vannes, marches des pompes, etc.) et la valeur de chaque grandeur contrôlée. il s'agit d'outils de surveillance où les consignes sont fixées au départ par l'opérateur. En cas d'incident, ce dernier peut intervenir manuellement et localement.

23.6.2 Boucle de régulation

Chaque procédé possède ses exigences propres, chaque appareil possède ses propres conditions de fonctionnement. Il est donc indispensable que la régulation soit conçue pour satisfaire aux besoins particuliers liés à la sécurité, aux impératifs de production et aux matériels.

La surveillance du procédé s'effectue par l'acquisition des mesures sur le site et la transmission de ces mesures jusqu'à la salle de contrôle où elles seront visualisées par l'opérateur. La mesure est réalisée au moyen de *capteurs-transmetteurs* et l'évolution du procédé au moyen d'*actionneurs*, en général des robinets automatiques. Le *régulateur*, organe intelligent du système, va déclencher ou non le processus suivant les informations reçues du capteur (ou des capteurs) et la consigne souhaitée par l'utilisateur (Figure 23.8).

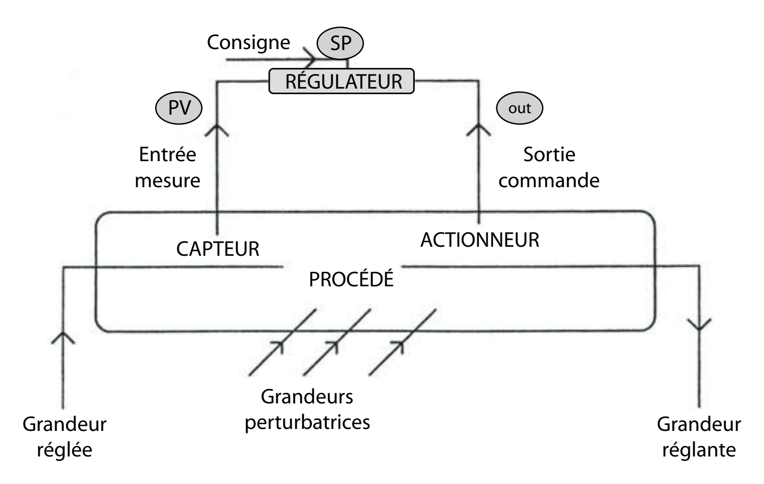


Figure 23.8 – Exemple de schéma d'une boucle de régulation.

Conduire une unité consiste donc à maintenir (réguler) un grand nombre de paramètres, à une valeur constante préalablement fixée (*grandeur de consigne*) en dépit des variations qui peuvent les affecter (*grandeur de mesure*) ; pour cela on agit sur un nombre important d'appareils de réglage. La bonne conduite consiste aussi à détecter les situations, et les procédures dangereuses et à les empêcher de se développer au moyen d'alarmes et de dispositifs de sécurité. Les alarmes avertissent les opérateurs qu'il existe des déviations sérieuses et potentiellement risquées, parmi un ou plusieurs paramètres du procédé. Les écarts aux consignes sont traduits par des signaux audibles ou visuels sur les panneaux de contrôle. Si les opérateurs tardent à réagir, la situation peut rapidement dégénérer.

23.6.3 Automation

La boucle de régulation fermée constitue la base de l'automatique continue. Elle est constituée d'un capteur-transmetteur qui mesure en permanence la grandeur réglée. Cette mesure est transmise à un régulateur. Celui-ci compare la mesure à la consigne (valeur optimale de fonctionnement de

la grandeur réglée), décide de la meilleure correction à apporter au procédé grâce à une loi de commande, en général P.I.D. (proportionnel, intégral, dérivée), réglée correctement et transmet cette correction à la vanne de régulation. La vanne de régulation exécute l'ordre donné par le régulateur, modifie ainsi le débit qu'elle contrôle (la grandeur réglante). Cette modification de l'état du procédé doit contribuer à ramener le plus efficacement possible la grandeur réglée à la valeur de consigne.

L'ordinateur n'est plus uniquement l'interface de programmation que l'on étudie avec les *automates programmables,* API (automate programmable industriel) mais une véritable interface de communication entre l'opérateur et l'unité qu'il est chargé de gérer. L'API est un dispositif électronique programmable destiné à la commande de processus industriels par un traitement séquentiel. Il envoie des ordres vers les préactionneurs (partie opérative ou PO, côté actionneur) à partir de données d'entrées (capteurs – partie commande ou PC, côté capteur), de consignes et d'un programme informatique. L'opérateur est ainsi renseigné sur l'état du procédé et peut le faire évoluer en décidant de la manœuvre de certains actionneurs. L'API gère le programme, assure le fonctionnement automatique des boucles de régulation PID, surveille les seuils liés à la sécurité et assure la mise en sécurité graduée du procédé.

La régulation automatique, grâce à l'informatique, a rendu possible la prise en charge intégrale du contrôle des procédés de fabrication à l'aide des calculateurs numériques ou analogiques. Mais une régulation ne peut toutefois assurer seule le démarrage d'une unité arrêtée ou l'arrêt complet d'une unité en marche. Ces opérations sont conduites manuellement par les opérateurs, régulateurs déconnectés et servomoteurs de réglage contrôlés en télécommande manuelle.

23.6.4 Représentation des instruments de mesure

Dans les schémas de fabrication (tuyauterie et instrumentation), on utilise couramment les normes, mais en y apportant un certain nombre de simplifications. On trouve trois types de capteurs : les indicateurs, les enregistreurs et les éléments de contrôle. Les instruments sont indiqués par un cercle dans lequel on trouve les renseignements sur le type de capteurs ainsi qu'un numéro d'identification.

Les capteurs figurent simplement sous forme d'un trait partant du point où doit s'effectuer la mesure et allant jusqu'à une circonférence à l'intérieur de laquelle on fait figurer des initiales qui indiquent la nature du capteur et son utilisation. Si ce capteur commande une régulation, un trait fin devra le joindre à l'actionneur (en général une vanne progressive pour laquelle on utilise le symbole AFNOR des vannes à membrane). Le sens de la flèche figurant éventuellement sur le trait vertical sert à indiquer, dans le cas où cela est important, si la vanne doit rester en position ouverte ou fermé en cas de panne du fluide de commande (air ou électricité).

La symbolisation se fait en général avec deux ou trois lettres. La première indique la nature de la mesure, la deuxième et la troisième précisent l'utilisation qui est faite de cette mesure (Figure 23.9).

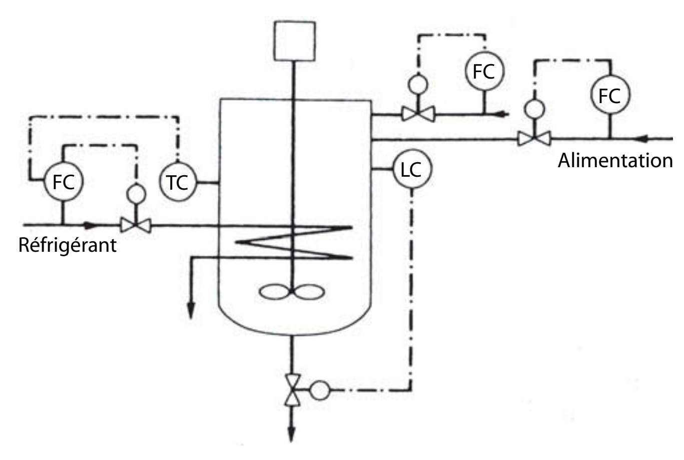


Figure 23.9 – Représentation de la régulation de la température (contrôle en cascade) et du débit d'alimentation sur un réacteur agité.

Signification des deuxième ou troisième lettres (cas le plus fréquents seulement) :

– P - pression

– L - niveau

– F - débit
– T - température
– A - analyse
Signification des premières lettres (cas le plus fréquents seulement) :
– T - transmetteur
– I - indicateur
– A - alarme
– S - sécurité
– C - régulateur
– R - enregistreur

23.7 Calculs économiques

23.7.1 Coût du matériel principal

Le coût relativement précis d'une installation ne peut être appréhendé qu'après une étude complète conduisant à tous les plans, schémas et spécifications techniques nécessaires, et après consultations des fournisseurs. Cependant, il est très utile, pour le concepteur d'un procédé, de se livrer à plusieurs reprises à des estimations très grossières du coût de l'installation qu'il préconise de réaliser.

Il existe pour cela diverses méthodes, la plus répandue étant celle qui nécessite que la connaissance des coûts d'achat du matériel principal.

Par matériel principal, on entend notamment :
– les réacteurs ;
– les colonnes de rectification (types de colonnes) ;
– les réservoirs ou cuves pour produits intermédiaires ou divers stockages ;
– les fours et chaudières ;
– les échangeurs de chaleur, rebouilleurs, condenseurs, évaporateurs, etc. ;
– les pompes et les compresseurs, ainsi que leur entraînement, ;

Le coût du matériel principal croit avec ses dimensions caractéristiques (volume pour un réacteur, surface pour un filtre ou un échangeur de chaleur, diamètre par unité de longueur pour une colonne…) selon une

relation approximativement exponentielle, la valeur de l'exposant variant avec le type de matériel, mais étant compris entre 0,5 et 1,0, et souvent de l'ordre de 0,66. Il suffit donc, pour un type donné de matériel (par exemple, réacteur émaillé ou échangeur à plaques) de connaître le prix pour une capacité déterminée (par exemple, pour un échangeur à plaques de 20 m^2), pour être capable d'estimer le coût d'un appareil de même type, de capacité (pas trop) différente.

Pour connaître véritablement le prix d'un matériel, il faut consulter les fournisseurs. Il n'est en effet guère possible d'établir un catalogue de prix, les variantes possibles d'un même modèle étant très nombreuses, et ceci est d'autant plus vrai que le matériel est plus spécifique. En outre, plus le matériel est spécifique, plus il fait l'objet de négociations serrées entre l'acheteur et les fournisseurs mis en concurrence, et le résultat de celles-ci dépend notamment du nombre d'unités commandées et de l'importance globale du marché conclu.

23.7.2 Estimation du coût de l'installation

On peut avoir une idée du coût de l'installation tout simplement en multipliant le coût du matériel principal par le *facteur de Lang*, à savoir :

– 3,10 pour des procédés traitant des produits solides ;
– 3,3 pour des procédés traitant des solides et des fluides ;
– 3,8 pour des procédés traitant des fluides.

On aura une idée plus précise des coûts en comptant, pour une dépense de 100 pour le matériel principal :

– Une dépense de 70 pour l'équipement secondaire, à savoir :
  • les charpentes métalliques et les structures ;
  • les tuyauteries et robinetteries ;
  • l'isolation thermique ;
  • l'installation électrique ;
  • les bâtiments, y compris la salle de contrôle ;
  • la peinture.
– Une dépense pour l'automatisation :
  • de 20 pour les unités continues de grande capacité (> 10 000 tonnes/an) ;

- de 30 pour les unités discontinues ;
- de 20 pour les unités discontinues multiproduits.

– Une dépense de 75 pour le montage et le génie civil, incluant :
- la préparation du site ;
- les fondations ;
- la mise en place des équipements ;
- les raccordements et branchements ;
- les travaux de voirie.

– Une dépense de 80 pour les frais de chantier et de transport, incluant :
- la location et la mise en place de matériel spécial de levage ;
- les bâtiments provisoires ;
- les taxes, assurances, charges diverses de chantier ;
- le transport des équipements.

– Une dépense de 25 à 35 pour les frais d'étude.
– Enfin, une dépense de 30 pour les imprévus.

Ces facteurs ont été établis à partir de statistiques sur les unités de type pétrochimique ; il faut les utiliser avec circonspection en chimie fine.
L'addition de tous les facteurs donne un coefficient compris entre 4,0 et 4,2, à comparer au facteur de Lang.

ANNEXE
TERMINOLOGIE ET SYMBOLES

Terminologie

Coefficient : le mot coefficient est généralement utilisé pour représenter le résultat de la division ou du produit de deux ou plusieurs grandeurs d'espèces différentes. Un coefficient correspond donc à une grandeur ayant une dimension, donc une unité de mesure qui s'exprime en fonction des unités des grandeurs qui entrent dans sa composition. C'est une grandeur dont la valeur peut dépendre de divers paramètres.

Concentration : grandeur caractérisant la présence d'une phase solide, liquide ou gazeuse en l'un de ses constituants. On distingue :

– *la concentration en masse* d'un constituant dans un mélange, définie par la masse du constituant dissous par unité de volume ;
– *la concentration molaire*, définie comme le quotient de la quantité de matière d'un constituant dissous par unité de volume.

Constante : terme exprimant la proportionnalité d'une grandeur à d'autres grandeurs déterminées. C'est soit un rapport, soit un coefficient caractérisé par son invariance. On admet également le terme de constante pour désigner un paramètre ou un ensemble de paramètres qui restent invariables pour une démonstration.

Facteur : nom générique de grandeurs obtenues par division d'une grandeur par une grandeur de même espèce et servant généralement à caractériser les propriétés d'un corps, d'un dispositif. La grandeur ainsi définie est sans dimension et s'exprime par un nombre pur.

Facteur de potentialité : la différence de potentiel, appelée aussi *grandeur agissante*, ou – improprement – *force motrice*, caractérise chaque type de transport, par exemple :

– la *différence de tension* pour le transport de l'électricité,

– la *différence de pression* pour le transport hydraulique ou pneumatique,

– la *différence de vitesse* pour le transport de moment,

– la *différence de température* pour le transfert thermique,

– la *différence de concentration* pour le transfert de matière.

Grandeur macroscopique : propriété mesurable qui concerne tout le système ou bien une partie non infiniment petite de ce système. Exemples : pression, volume, densité, indice de réfraction, résistivité, viscosité, constante diélectrique, etc. Les grandeurs macroscopiques se distinguent des grandeurs microscopiques telles que position et vitesse des molécules, leurs états de vibration, de rotation, etc.

Parmi ces propriétés macroscopiques, certaines dépendent de la taille du système, ce sont les propriétés *extensives*, par exemple le volume ou la masse. Les autres sont des propriétés *intensives* : pression, densité, résistivité, viscosité, etc.

Nombres caractéristiques : certaines combinaisons de différentes grandeurs mesurables intervenant dans l'étude de phénomènes physiques peuvent aboutir à des nombres sans dimension, convenables pour les caractériser. Ils facilitent les études expérimentales et l'établissement des conditions de similitude. *L'analyse dimensionnelle* contribue à les faire reconnaître.

Système : c'est la région de l'univers comprise dans une surface fermée de dimensions macroscopiques. Cette surface peut posséder diverses propriétés, être matérialisée ou non, déformable ou rigide, conductrice ou isolante, etc. Tout ce qui n'est pas dans le système (Σ) est le milieu extérieur (*ME*). L'espace se divise donc entre système Σ et *ME*.

Suivant les possibilités d'échange entre Σ et *ME*, on distingue :

– le système isolé : aucun échange possible,

– le système ouvert : échanges de matière, de chaleur et de travail possibles,

– le système fermé : échanges de chaleur et de travail possibles, pas d'échanges de matière.

Un système est un équilibre ou dans un état stationnaire lorsque ses propriétés macroscopiques restent invariables dans le temps. Les états stationnaires sont toujours liés à la présence de flux, quels qu'ils soient, entre le système et *ME*.

On définit l'état macroscopique ou thermodynamique d'un système en équilibre par le jeu des valeurs de ses propriétés macroscopiques. Pratiquement, il suffit de fixer les valeurs d'un nombre restreint de ces propriétés pour fixer l'état du système. Le passage d'un état à un autre constitue un *processus* (ou *transformation*) *thermodynamique.*

Teneur : désigne le quotient de la mesure d'une grandeur quelconque exprimant la quantité d'une substance contenue dans un échantillon homogène par celle d'une grandeur quelconque exprimant la quantité de l'ensemble de l'échantillon. Les deux grandeurs choisies peuvent être de même espèce ou d'espèces différentes. Selon le choix des grandeurs prises en considération, une teneur peut être un *titre*, une *concentration*, etc.

Titre (en un corps donné d'un échantillon homogène) : rapport de la mesure d'une grandeur déterminée (masse, volume, quantité de matière, etc.) de ce corps à la mesure de la même grandeur de tout l'échantillon. Il est accompagné de l'un des qualificatifs : *massique*, *volumique*, *molaire* (en absence de qualificatif, il s'agit de titre massique) et s'exprime par un nombre décimal ou en pourcentage. Le titre est appelé aussi *fraction massique* ou *molaire*.

Symboles et notations

Tableau A.1 – Notations utilisées.

Symbole	Grandeur	Unité
a	Surface volumique	m^{-1}
A	Aire de la section d'un appareil	m^2
A_0	Aire de la section d'écoulement dans un tube	m^2
C, c	Concentration molaire, massique	mol/m^3 ou kg/m^3
D	Diamètre extérieur dispositif/appareil	m

D	Coefficient de diffusion moléculaire	m^2/s
E	Efficacité	–
F	Débit d'alimentation	kg/s
G	Débit massique	kg/s
G_M	Débit molaire de gaz par unité de surface	mol/m^2s
G_v	Débit volumique	m^3/s
H	Hauteur de la plaque ou du tube vertical	m
K_g	Coefficient total de transfert de masse en phase gazeuse	s/m
k_g	Coefficient partiel de transfert de masse en phase gazeuse	s/m
L	Longueur de référence, longueur	m
L_M	Débit molaire de liquide par unité de surface	mol/m^2s
N	Nombre de divers éléments	–
N_A	Débit molaire de constituant A	mol/s
P, p	Pression absolue	N/m^2
P	Périmètre	m
Q	Puissance thermique échangée (quantité de chaleur)	W
S	Surface/Surface d'échange de chaleur	m^2
T	Température centésimale	°C
T_m	Température moyenne	°C
T_p	Température de la paroi	°C
T_K	Température absolue	K
V	Volume	m^3
ΔT_m	Écart moyen de température	°C
Z	Hauteur du lit poreux, du garnissage	m
a	Diffusivité thermique = $\lambda/c_p\rho$	m^2/s

c	Concentration massique	kg/m^3
c_p	Chaleur spécifique massique isobare du fluide	J/kg·K
d	Diamètre du tube	m
d_{eq}	Diamètre équivalent	
H, h	Enthalpie spécifique de l'eau	J/kg
k_s	Coefficient global de transmission de chaleur	W/m^2·K
l	Longueur caractéristique	m
n	Vitesse de rotation	tr/min
q	Flux thermique	W/m^2
q_v	Chaleur latente de vaporisation/condensation	kJ/kg
t	Temps	s
v	Volume spécifique = 1/ρ	m^3/kg
e	Distance entre deux éléments	m
w	Vitesse du fluide	m/s
α	Coefficient de convection	W/m^2·K
β	Coefficient de dilatation cubique	°C^{-1}
δ	Épaisseur paroi/ couche isolation	m
Δp	Chute de pression	N/m^2
ε	Porosité	–
η	Rendement	–
μ	Viscosité dynamique du fluide	N·s/m^2
λ	Coefficient de perte de charge (frottement)	–
λ	Coefficient de conduction thermique	W/m·K
σ	Tension de la vapeur	N/m
ρ	Masse volumique du fluide	kg/m^3
ν	Viscosité cinématique du fluide	kg/m·s

Tableau A.2 – Indices.

Symbole	Désignation
a	air
w	eau
p	paroi, produit, particule
min	minimum
s	surfacique, vapeur de chauffage
sat	saturation
e	extérieur
t	total
r	rayonnement

Symbole	Désignation
v	vapeur
max	maximum
l	linéaire
m	moyen(ne)
i	intérieur, interface
log	logarithmique
amb	ambiance
g	gaz
cr	critique

Tableau A.3 – Nombres caractéristiques relatifs au génie chimique.

Symbole et expression	Désignation
$Re = R_t/R_d \approx wl/\nu$	Nombre de Reynolds
$Pr = R_d/Q_d \approx \nu/a$	Nombre de Prandtl
$Pe = R_t/Q_d \approx wl/a$	Nombre de Péclet
$St = Q_t/R_t \approx \alpha/c_p\rho w$	Nombre de Stanton
$Nu = Q_t/Q_d = \alpha l/\lambda$	Nombre de Nusselt
$Sc = R_d/N_d \approx \nu/D$	Nombre de Schmidt

$Sh = N_t/N_d = kl/D$	Nombre de Sherwood
$Le = Q_d/N_d \approx a/D$	Nombre de Lewis
Nombres sans désignation :	
$K_1 = R_t/N_d \approx wl/D$	$K_5 = R_d/Q_t \approx c_p\rho w/\alpha l$
$K_2 = Q_t/N_d \approx \alpha l/c_p\rho D$	$K_6 = R_d/N_t \approx \nu/kl$
$K_3 = N_t/R_t \approx k/w$	$K_7 = Q_d/N_t \approx \alpha/kl$
$K_4 = Q_t/N_t \approx \alpha/c_p\rho k$	

Avec R, le flux de quantité de mouvement, Q le flux de chaleur et N le flux de matière.

Unités de mesure

Dans le système international d'unités SI, les unités sont construites à partir de *sept unités de base* énumérées au tableau A.4.

Tableau A.4 – Unités de base.

Quantité physique	Symbole	Unité de base
Longueur	L	mètre, m
Masse	m	kilogramme, kg
Temps	t	seconde, s
Courant électrique	A	ampère, A
Température	T_K	kelvin, K
Quantité de matière	n	mole, mol
Intensité lumineuse	I_y	candela, cd

Tableau A.5 – Unités SI dérivées et symboles d'unités d'autres grandeurs.

Quantité physique	Symbole	Unité de base
Surface	S	m^2
Volume	V	m^3
Masse volumique	r	kg/m^3
Vitesse	w	m/s
Accélération	a	m/s^2
Pression	p, P	N/m^2
Viscosité cinématique	n	m^2/s
Viscosité dynamique	m	$N \cdot s/m^2$
Entropie molaire	H_m	$J/mol \cdot K$
Concentration	C	mol/m^3
Champ électrique	E	V/m
Champ magnétique	B	A/m

Tableau A.6 – Constantes fondamentales.

Constantes	Symboles	Valeurs
Accélération normale de la pesanteur	g	9,806 65 m/s^2
Célérité de la lumière dans le vide	c	$2{,}997\,924\,58 \times 10^8$ m/s
Constante de Boltzmann	k	$1{,}380\,662 \times 10^{-23}$ J/K
Constante des gaz parfaits	R	8,314 41 $J/K \cdot mol$
Constante de Planck	h	$6{,}626\,176 \times 10^{-34}$ $J \cdot s$
Constante de rayonnement du corps noir (constante de Stefan-Boltzmann)	C_0	$5{,}67 \times 10^{-8}$ $W/m^2 \cdot K^4$

BIBLIOGRAPHIE

Anglaret P., Kazmierckak S., *Technologie Génie chimique*. CNDP (CRDP Amiens), 1985.

Arditti G., *Technologie chimique industrielle*. 3 vol., Eyrolles, 1965.

Bergel, A. et Bertrand, J. (sous la direction), *Méthodes de génie des procédés. Études de cas.* Lavoisier, Hermes Sciences, Paris, 2004.

Billet R., *Évaporation Technology.* Veinheim (RFA), 1989.

Bird R. B., Stewart E. W., *Transport Phenomena*. J. Wiley, New York, 1964.

Charpentier J.-Cl., « Techniques de l'ingénieur – Génie des procédés », *Éléments de mécanique des fluides*.

Coulson J.-M. et Richardson J.-F., *Chemical Engineering*. 3e éd., vol. 1-6, Pergamon Press, 1978.

Cremer H.W. et Davies T., *Chemical Engineering Practice*, Butterworths, Londres, 1958.

Depovere P., *Chimie générale*. De Boeck – Université, 1998.

Geankoplis J. C., *Transport Processus and Unit Operations*. 3e éd., Prentice-Hall International Inc.,1993.

Giles R. V., *Mécanique des fluides et hydraulique*. Mc Graw-Hill, 1989.

Grande encyclopédie Alpha des sciences et des techniques. Chimie. Éditions Atlas, 1976.

Joulie R., *Mécanique des fluides appliquée*. Ellipses, 1998.

Le dictionnaire des sciences, Hachette, 1990.

Leleu, René, *Procédés thermiques de base*, Lavoisier, Hermès, Paris, 2002.

McCabe W. L., Smith J. C., *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw-Hill, New York, 2000.

Moreau C. et Payrn J.-P., *Cinétique chimique*. Belin, 1990.

Perrin R. et Scharff J.-P., *Chimie industrielle*. Masson, 1993.

Perry R. H., Green D. W., *Perry's Chemical Engineers'Handbook*. McGraw-Hill, New York, 1997.

Robatel M., Borel Ph., « Techniques de l'ingénieur – Génie des procédés ». *Centrifugation*.

Ullmann's Encyklopädie der Technischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim, 1972.

Vidal J.,*Thermodynamique*. *Méthodes appliquées au raffinage et au Génie chimique*. Technip, 1974.

Phénomènes de transport (chapitre 4)

Couderc, J. P., Gourgon, C. et Line, Alain, *Phénomènes de transfert en génie des procédés,* Lavoisier, Tec & Doc, Paris, 2008.

Germain J.-E. et Tkatchenko I., « Catalyse », E*ncyclopaedia Universalis*, 1995.

Vidal, Jean, Thermodynamique. Application en génie chimique et à l'industrie pétrolière. Technip, Paris, 1997.

Bianchi, A., Fautrelle, Y. et et al., J., *Transferts thermiques*, PPUR, Lausanne, 2004.

Sédimentation et décantation (chapitre 5)

Blazy P., Jdid E.-A., « Techniques de l'ingénieur – Génie des procédés », *Décantation, équipements et procédés*.

Eckenfelder J. W., *L'Eau dans l'industrie*, Technique et Documentation, 1970.

Entat M., « Techniques de l'ingénieur – Génie des procédés », *Décantation, théorie*.

Sigales B., *Chemical engineering*, 23, 141, 1975.

Agglomération des solides (chapitre 8)

Aliprandi G., Septima R., *Matériaux réfractaires et céramiques : techniques*, 1979.

Duchene D., « Techniques de l'ingénieur – Génie des procédés », *Pastillage*.

Dumon, « Techniques de l'ingénieur – Génie des procédés », *Agglomération*.
Schubert H., *Chem. Ing. Technik*, 51, 266-277, 1979.

Filtration (chapitre 9)

Dickey D. G., *Filtration*, Reinhold, New York, 1961.
Leclerc D., Le Lec P., « Techniques de l'ingénieur – Génie des procédés », *Filtration, théorie*.
Meriguet P., « Techniques de l'ingénieur – Génie des procédés », *Filtration, technologie*.

Fluidisation (chapitre 10)

Chu J. C., Kalil J., Watteroth W.A., *Chemical Engineering Progress*, 49, 141, 1953.
Geldart D., *Gas fluidisation*, Course Lecturer, South Charlestone Technical Center, 1982.

Séparation par membranes (chapitre 12)

Brun J.-P., *Procédés de séparation par membranes*, Masson, 1989.
Charpin J., Agostini J.-P., « Techniques de l'ingénieur – Génie des procédés », *Traité : perméation gazeuse.*
Maurel A., « Techniques de l'ingénieur – Génie des procédés », *Techniques séparatives à membranes.*
Membrane Handbook, Chapmann & Hall, New York, 1992.

Évaporation (chapitre 13)

Leleu R., « Techniques de l'ingénieur – Génie des procédés – Génie des procédés », *Évaporation*.
Smith R. A., *Evaporators*, *in Heat Exchangers Design Handbook*, 1983.

Cristallisation (chapitre 14)

Jordan, G. D., *Chemical Process Development*, Interscience Publishers, 1968.
Klein J.-P., Dugua J. et Boistelle R., « Techniques de l'ingénieur – Génie des procédés – Génie des procédés », *Cristallisation industrielle*.

Séchage des solides (chapitre 15)

Charreau A. et Cavaille R., « Techniques de l'ingénieur – Génie des procédés », *Séchage. Théorie et calculs*.

Dascalescu A., *Le séchage et ses applications industrielles*, Dunod, 1969.

Keey R. B., *Introduction to Industrial Drying Operations*, Pergamon Press, 1978.

Kneule F., *Le séchage*, Eyrolles, 1964.

Sacadura J.-F. et coll., *Initiation aux transferts thermiques*, Technique et Documentation, 1980.

Strumillo C. et Kudra T., *Drying : Principles, Applications and Design*, Gordon and Breach science publishers.

Absorption (chapitre 16)

King P. J., *Operating Characteristics of Packed Absorption Columns* in « Cremer and Davies, Chemical Engineering Practice », vol. 6, Butterworths, Londres, 1958.

Morris G. A., Jackson J., *Absorption Towers*, Butterworths, Londres, 1953.

Normann W. S., Hu T. T., *Gas Absorption*, in « Cremer and Davies, Chemical Engineering Practice », Butterworths, Londres, 1958.

Ruthven D. M., *Principles of adsorption and adsorption process*, John Wiley, New York, 1984.

Sublimation (chapitre 17)

Kemp S. D., *Sublimation and Vacuum Freeze*, in « Cremer and Davies, Chemical Engineering Practice », vol. 6, Butterworth, Londres, 1958.

Picard Ch., *Thermochimie*, De Boeck, 1996.

Wolff E. et Gibert H., « Techniques de l'ingénieur – Génie des procédés », *Sublimation*, 1999.

Adsorption (chapitre 18)

Robert L., « Techniques de l'ingénieur - Génie des procédés », *Adsorption*.

Ruthven D. M., *Principles of adsorption and adsorption process*, John Wiley, 1984.

Distillation et rectification (chapitre 19)

Kister H. Z., *Distillation Design*, Mc Graw-Hill, New York, 1992.

Extraction liquide-liquide (chapitre 20)

Ellis S. R. M. et Hughes J. G., in « Cremer and Davies, Chemical Engineering Practice », vol. 5, Butterworths, Londres, 1958.

Freshwater D. C., *Extraction Équipement* in « Cremer and Davies, Chemical Engineering Practice », vol. 5, Butterworths, Londres, 1958.

Garner F. N., *Liquid-Liquid Stegewise Contact*, in « Cremer and Davies, Chemical Engineering Practice », Butterworths, Londres, 1958.

Garner F. N., *Liquid-Liquid Equilibria*, in « Cremer and Davies, Chemical Engineering Practice », Butterworths, Londres, 1958.

Schweitzer P. A., *Handbook of Separation. Techniques for Chemical Engineers*, Mc Graw-Hill, 1979.

Treybal R. E., *Mass-transfer operations*, Chemical engineering series, McGraw-Hill, 1980.

Biotechnologies (Chapitre 21)

1. Nonus, M. et Lebeault, J. M., *Fermenteurs industriels*, Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés, Bio 1600, 2008.
2. Scriban, R. dir., *Biotechnologie 3 éd.*, Tec & Doc Lavoisier, Paris, 1988.
3. Chaplin, M. F. et Bucke, C., Enzymes technology, Cambridge Univ. Press, New York, 1990.
4. Brown, E. et Biellmann, J-F., *Catalyse enzymatique*, Techniques de l'ingénieur. Génie chimique. J 1240.
5. Riba, J-P., *Réacteurs enzymatiques*, Techniques de l'ingénieur. Agroalimentaire. F 3600, 2004.

Réacteurs (Chapitre 22)

1. Trambouse, P. et Euzen, J. P., *Réacteurs chimiques - De la conception à la mise en œuvre*, Technip, Paris, 2002.
2. Wauquier, J.- P., Les réacteurs chimiques, Technip, Paris, 2003.
3. Coeuret, F., *Ingénierie des procédés électrochimiques*, Ellipses, Paris, 2003.

Conception et développement des procédés (chapitre 23)

1. Seider, W. D., Seader, J. D. and, Lebeault, J. M., *Product and Process Design Principles: synthesis, analyses and evaluation ; 2nd ed*, John Wiley & Sons, Inc., 2004.
2. Smith, R., *Chemical Process Design*, McGraw-Hill, Singapore, 1995.
3. Erwin, L. D., *Industrial Chemical Process Design*, McGraw-Hill, Singapore, 2002.

INDEX ALPHABÉTIQUE

D